

**Gitterstörungen
in mikrokristallinem FePO_4**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main**

**vorgelegt von
Heinz Riesenhuber
Frankfurt am Main**

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Gitterstörungen in mikrokristallinem FePO_4

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Heinz Riesenhuber
Frankfurt am Main

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main.

Dekan:	Professor Dr. H. Lehmann
1. Gutachter (Referent):	Professor Dr. P. Royen
2. Gutachter (Korreferent):	Professor Dr. G. Haase
Tag der mündlichen Prüfung:	23.7.65.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	5
II.	Die FePO_4 -Präparate	7
	a) Darstellung von FePO_4	7
	b) Störung des Gitters	8
III.	Wirkung des Pressdrucks auf verschiedene	
	Parameter	8
	a) Die Dichte	8
	b) Der Wärmeinhalt	8
	c) Elektronenmikroskopische Aufnahmen	10
	d) Die Infrarot-Spektren	13
	e) Die Remissions-Spektren	14
	f) Ultraweiche Röntgenstrahlung	15
IV.	Die Röntgenographischen Untersuchungen	16
	a) Die Apparatur	16
	b) Vorversuche	17
	c) Quantitative Untersuchungen	22
	1. Methode der Bestimmung von Teilchen-	
	größen und Gitterstörungen	22
	2. Experimentelle Ergebnisse	25
	d) Interpretation	35
	1. Anisotropie	35
	2. Mögliche Effekte der plastischen	
	Deformation	40
	3. Interpretation der Störungen als	
	Versetzungen	41

4. Anwendung des Versetzungsmodells auf	
einige Vorversuche	46
e) Stapelfehler	47
f) BET-Oberflächen und Kohärenzbereiche	49
g) Zusammenfassung der röntgenographischen	
Ergebnisse	50
V. Die Leitfähigkeits-Untersuchungen	53
a) Versuchsanordnung und Geräte	53
b) Der Leitungsmechanismus	54
c) Die Änderung der Leitfähigkeit mit der	
Temperatur	58
d) Die charakteristischen Daten	61
e) Korrelation mit den röntgenographischen	
Daten	61
VI. Versuche an weiteren Substanzen	73
a) Berlinit-Modifikation von AlPO_4	73
b) Berlinit-Modifikation von SiO_2	73
c) Arsenate mit Berlinitstruktur	74
d) Germanium	74
e) Effekte des Pressdrucks auf weitere	
Präparate	74
f) Untersuchungen an KCl	75
g) Ausblick	75
VII Zusammenfassung aller Ergebnisse	76
VIII Literaturverzeichnis	78

I EINLEITUNG

Das Kristallgitter von Eisenphosphat lässt sich durch Pressdruck in der Grössenordnung von Kilobar stören. In der Diplomarbeit des Verfassers (1) konnte gezeigt werden, dass diese Störungen bei Temperaturen bis zu 800°C ausheilen, wobei die Halbwertsbreite des (101)-Reflexes als Parameter diente. Ein Einfluss der Störung auf die katalytische Aktivität des Präparats (Dehydratation von Äthanol bei $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$) wurde nicht aufgefunden.

Das Verfahren, hohe Störungsdichten durch Pressdruck im Kristallpulver einzubringen, erschien interessant, nicht nur weil diese durch Variation von Pressdruck und Ausheiltemperatur genau dosiert werden können, sondern vor allem auch deshalb, weil Grund zu der Annahme bestand, dass hier ausschliesslich die Störungsdichte und von ihr etwa abhängige Parameter, nicht aber etwa die freie Oberfläche, beeinflusst werden. Das ermöglicht nicht nur eine eindeutige Interpretation der röntgenographisch bestimmten Teilchengrössen und Gitterstörungen, sondern erlaubt auch die Feststellung spezifischer Auswirkungen von Gitterstörungen, die nur schwer festzulegen sind, wenn die Gitterstörungen etwa durch verschiedene Fällungs- und Temperaturbedingungen eingebracht werden; dann ändert sich nämlich auch die Oberfläche.

Dementsprechend werden die Gitterstörungen mit einer Reihe verschiedener Methoden untersucht. Dabei erweist sich der Vergleich der röntgenographischen und der Leitfähigkeitsuntersuchungen als besonders aufschlussreich.

Arbeiten über den Einfluss von hohen Drucken auf verschiedene Stoffeigenschaften werden seit Jahrzehnten durchgeführt; im Gegensatz zu der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit lag dabei das Schwerege-

wicht vor allem auf der Untersuchung von Eigenschaftsänderungen bei, nicht aber nach hohem Druck. Weiterhin war man bemüht, sich dem Ideal hydrostatischer Kompression zu nähern, indem man die Stoffe in inerte Flüssigkeiten oder leicht gleitfähige Salze einbettete. Dabei sind keine (relativ stabilen) Gitterstörungen zu erwarten, sondern eine i.a. reversible Kompression der Kristalle entsprechend den Elastizitätsmoduln in den einzelnen Kristallrichtungen.

Effekte mechanischer Beanspruchung von Kristallen wurden bisher vor allem an Einkristallen untersucht, da hier differenzierte Aussagen über den Mikrovorgang möglich sind. Bei den vorliegenden feinkristallinen Pulvern ergeben die angewandten Methoden hingegen i.a. statistische Aussagen. Diese sind vielleicht für die Theorie des Realkristalls weniger ergiebig; für die Beurteilung des chemischen Verhaltens eines Pulvers können sie durchaus nützlich sein.

II DIE FePO_4 -PRÄPARATE

=====

a) Darstellung von FePO_4

Wasserfreies FePO_4 existiert in den beiden Berlinit-Strukturen, die sich bei $707^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ ineinander umwandeln (2). Der Gehalt an Fe_2O_3 , der das Präparat stets leicht gelb färbt, lässt sich noch am ehesten bei dem Verfahren nach Weinland und Engraber (3) niedrig halten. Danach entsteht ein zäher Niederschlag von $\text{FePO}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, wenn stöchiometrische Mengen von FeCl_3 und H_3PO_4 in wässriger Lösung zwei Tage lang auf dem Dampfbad erhitzt werden. Die Lösung wird abdekantiert, der Niederschlag in Wasser aufgeschlämmt und nach etwa zwei Stunden wieder Dekantation abgetrennt. In dieser Weise wird fünfmal gewaschen, in grossen Nutschen abgesaugt, anschliessend bei 130°C eine Stunde lang getrocknet und nach langsamem Aufheizen bis auf 850°C bei dieser Temperatur während zwei Stunden getempert.

Das mikrokristalline monokline $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das nach de Schulten (4) bei 180°C im Bombenrohr dargestellt werden kann, ist durch Fe_2O_3 wesentlich stärker verunreinigt. Beim Tempern entsteht unter Wasserabgabe eine Berlinitstruktur, wobei jedoch die Kristalltracht im wesentlichen unverändert bleibt. Dieses pseudomorphotische Verhalten führt dazu, dass einerseits der Betrag der durch die Störungen bewirkten Reflexverbreiterung, der nach dem Tempern verbleibt, wesentlich grösser ist als bei einem entsprechend behandelten Weinlandschen Produkt, andererseits aber der Zuwachs an Reflexverbreiterung beim Pressen erheblich kleiner bleibt. Es ist daher für die folgenden Untersuchungen weniger geeignet.

b) Störung des Gitters

Das getemperte, weitgehend ausgeheilte Präparat wurde gestört, indem jeweils 1.00 g Substanz in einer Stahlmatrize mit einer Stempelfläche von $0.65 \cdot 1.50 \text{ cm}^2$ gepresst wurde, und zwar, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur und in Luft. Die dazu benötigten Drücke bis zu 20 to lieferte eine hydraulische Öldruckpresse der Fa. Matra, Frankfurt, mit angebaute Manometer.

Die Präparate werden im folgenden derart bezeichnet, dass nach der Substanzformel der Pressdruck pro cm^2 angegeben wird und gegebenenfalls auf einen schrägen Strich die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ folgt, bis zu der die fertige Tablette bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}/\text{min}$ erhitzt wurde.

III WIRKUNG DES PRESSDRUCKS AUF VERSCHIEDENE PARAMETER

=====

a) Die Dichte

Das spezifische Gewicht des wasserfreien FePO_4 wurde pyknometrisch in Benzol zu $2.85 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Tablettiert man jeweils 1.00 g FePO_4 mit Drucken bis zu 20 to/cm^2 und bestimmt aus den geometrischen Dimensionen das Volumen der Tabletten, so ergibt sich im $p(\text{to/cm}^2) - V(\text{cm}^3) - \text{Diagramm}$ (Abb.1)^{S. 12} eine Kurve, die sich asymptotisch dem durch die Benzoldichte gegebenen Grenzwert nähert. Danach hat die mit 20 to/cm^2 gepresste Probe noch ein gewisses Porenvolumen, das als eine Voraussetzung für das Zustandekommen von bleibenden Störungen angesehen wird, da in kompaktem Material quasi-hydrostatische Drucke herrschen würden, die nur eine reversible Kompression erzeugen könnten.

b) Der Wärmeinhalt

Mit der Apparatur und nach der Methode, die in (5) beschrieben sind, wurde der Wärmeinhalt gestörter und ungestörter Präparate durch Lösen in 2n HCl bestimmt. Es ergab sich:

FePO_4 0 to: $10.16 \pm 0.06 \text{ kcal/Mol}$ (ungestört)

FePO_4 20 to: $10.45 \pm 0.06 \text{ kcal/Mol}$ (maximal gestört)

Die Fehlergrenze ergibt sich durch Mittelwertbildung aus jeweils 5 Einzelwerten.

Um kontinuierlich die Veränderung des Wärmeinhalts der Präparate mit der Temperatur zu verfolgen, wurden differential-thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt; hierzu stand eine vollautomatische DTA-Apparatur der Fa. Linseis, Selb, zur Verfügung. ^{X)}

x)

Herrn Dipl.Chem. Dr. H. Lehmann-Dronke danke ich für die Aufnahme der DTA-Kurven.

Als Proben konnten nicht, wie üblich, Pulverpräparate eingesetzt werden, da sich der Störungsgrad der Tabletten beim Aufmahlen verändert. Daher wurde eine Tablette auf geeignetes Format zurechtgefeilt und der Schweisspunkt des Thermoelements in ein Bohrloch eingeführt. Als Standard diente eine ebensolche Tablette gleicher Dichte, deren Störungen vorher thermisch ausgeheilt worden waren. Probe und Standard sind somit bis auf die Gitterstörungen identisch, sodass^{nur} diese als Ursache für beobachtete Effekte in Frage kommen. Beim Aufheizen mit $10^{\circ}/\text{min}$ zeigte sich ein exothermer Effekt, der etwa bei 330°C begann und hierauf erst schnell, schliesslich, bis etwa 600°C , langsamer abklang. Der Effekt trat weder beim Abkühlen noch beim erneuten Aufheizen derselben Probe wieder auf. Wurde die Probe auf 390°C erhitzt und dann langsam abgekühlt, so betrug ihre Lösungswärme $10.34 \pm 0.06 \text{ kcal/Mol}$. Die Annahme liegt nahe, dass ein Teil der Störungen, die durch Pressen erzeugt worden waren und den Wärmeinhalt des Präparats um 0.3 kcal/Mol erhöht hatten, unter Freigabe von Wärme ausgeheilt ist.

c) Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Eine Serie von Präparaten wurde elektronenmikroskopisch untersucht, um etwaige Auswirkungen des Pressdrucks auf Teilchengrösse und Teilchenform festzustellen. Hierzu wurde das Elmiskop Ia der Fa. Siemens eingesetzt.

Die glatten Oberflächen sowie die Bruchflächen von Tabletten verschiedener Vorgeschichte wurden in der üblichen Weise mit einer gleichmässigen Kohlehaut überzogen und anschliessend mit Platin schräg bedampft. Die Probe wurde hierauf in Salzsäure gelöst, die Kohlehautabzüge auf Kupfernetzen präpariert und im Elektronenmikroskop durchstrahlt.^{x)}

x) Für Präparation und Aufnahme danke ich Herrn Dipl.Chem. E. Urmann.

Die typische Aufnahme eines Präparats FePO_4 20 to zeigt Abb. 2. Ihr ist zu entnehmen, dass auch noch bei hoch gepressten Präparaten Porenraum vorhanden ist, (angedeutet durch die helleren unstrukturierten Gebiete) wie auch schon der Vergleich der geometrisch bestimmten mit der Benzoldichte gezeigt hat. Weiterhin beweist die Lage der Gleitebenenkanten, deren Projektion in die Bildebene als Schraffen deutlich erkennbar ist, sowie die Grenzflächen der Teilchen in ihrer gegenseitigen Lage, dass der Porenraum beim Pressen überwiegend, wenn nicht ausschliesslich, durch ein Zurechtrücken oder plastisches Nachgeben der Teilchen ausgefüllt wird, nicht aber etwa durch Bruch. Denn selbst wenn die Teilchen so dicht und gleichmässig aneinander liegen, dass aus dem Verlauf der Grenze nicht mehr geschlossen werden kann, ob sie durch Bruch eines einzigen oder aber durch Zusammenquetschen zweier Teilchen entstanden ist, laufen doch die Projektionen der Gleitebenenkanten nie parallel, sodass der erste Fall ausgeschlossen werden kann. Danach ist auch eine Zunahme der BET-Oberfläche beim Pressen nicht zu erwarten. Andererseits sind die Teilchen zu unregelmässig geformt und anscheinend auch zu wenig gleitfähig, als dass grössere Anteile ihrer freien Oberflächen so zusammengeschweisst werden könnten, dass sie für den Stickstoff bei der BET-Messung unzugänglich wären. Die Teilchen mit erkennbaren Gleitebenen sind allerdings beim ungepressten wie beim gepressten Material selten; eine Aussage über den Charakter der Störungen - etwa, ob es sich um Versetzungen oder um Spannungen handelt - kann aus den Aufnahmen nicht gewonnen werden.

Im Übrigen weisen die Aufnahmen von gepresstem und ungepresstem Material keine charakteristischen Unterschiede auf, sodass auf die Wiedergabe weiterer Abbildungen verzichtet werden kann.

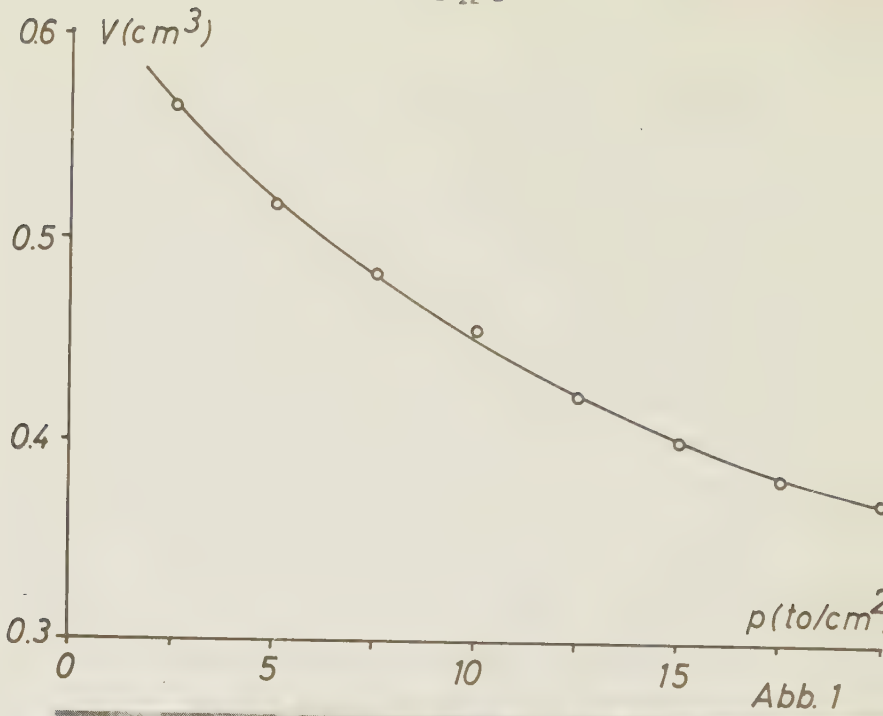


Abb. 2

d) Die Infrarot-Spektren

Das Auftreten von Gitterstörungen bedeutet, dass die Distanz einzelner Gitteratome zueinander verändert wird. Bei diesen Atomen muss dementsprechend auch die Bindungsfestigkeit geringer werden, da sie nur dann im Minimum der Potenzialmulde liegen, wenn sie genau die Gitterplätze einnehmen. Wie die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, ist dabei im Durchschnitt die Abnahme und die Zunahme der Atomabstände gleich; im Bild der Potentialmulde heisst das, dass die Atome aus der Ruhelage, die sie im ungestörten Gitter einnehmen würden, nicht weiter entfernt werden, als der quasisymmetrische Abschnitt reicht.

Änderung von Atomabstand und Bindungsfestigkeit sollte bedeuten, dass der Frequenzbereich der einzelnen Schwingungen etwas zunimmt; ob ausser der daraus folgenden Bandenverbreiterung noch eine systematische Bandenverschiebung auftritt und, gegebenenfalls, ob sie messbar gross ist, lässt sich kaum voraussagen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des Spektralphotometers 521 der F₈. Perkin Elmer durchgeführt.

Die Bandenbreite wird auch durch die Teilchengrösse beeinflusst. Um derartige Effekte auszuschliessen, wurden die Proben hergestellt, indem je eine Tablette FePO₄ 20 to und FePO₄ 10 to in Achat fein gemahlen, anschliessend jeweils ein Teil der Probe bei 800° C ausgeheilt wurde. Von jeder der vier Proben wurden 1.0 mg mit 1.00 g KBr vermahlen, im Vakuum tablettiert und dann die Spektren im Bereich von 240 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen.

Als Schwingungen des PO₄-Tetraeder sind besonders drei Banden bzw. Bandengruppen interessant: die symmetrische Deformationsschwingung ν_2 , die durch Vernetzung von 360 cm⁻¹ auf 400 cm⁻¹ ver-

schoben und im Kristallfeld mehrfach aufgespalten ist; weiterhin die asymmetrische Deformationsschwingung ν_4 bei 600 cm^{-1} (normal: 500 cm^{-1}), die zweifach aufgespalten ist; sowie die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 bei 1080 cm^{-1} . (28)

Bei der Auswertung der Infrarotspektren erweist es sich, dass als Mass für die Verbreiterung des Frequenzbereichs die Breite einer Bande verhältnismässig unempfindlich ist; eine Zunahme des Frequenzbereichs zeigt sich hingegen deutlich in einem Rückgang der Aufspaltung einer Bande, also darin, dass die Höhe eines Durchlässigkeitsmaximums relativ zum benachbarten Minimum abnimmt. Der Effekt tritt im vorliegenden Fall besonders bei den Deformationsschwingungen ν_2 und ν_4 auf; hier nimmt die relative Höhe des Zwischenmaximums beim FePO_4 10 to und beim FePO_4 20 to gegenüber der der jeweiligen ausgeheilten Vergleichspräparate ab, und zwar beim FePO_4 20 to stärker als beim FePO_4 10 to; (siehe Fussnote S. 15). Der Effekt ist durchaus zart. Er liegt jedoch in der erwarteten Richtung (die Aufspaltung nimmt also mit zunehmenden Störungen ab), ist reproduzierbar und dem Störungsanteil ungefähr proportional. Es soll versucht werden, ihn an noch stärker gestörten Proben quantitativ zu untersuchen.

e) die Remissions-Spektren.

Unter Einsatz eines Beckmann Spektralfotometers DU 4700 G wurden Untersuchungen der Remissions-Spektren von Präparaten eingeleitet, bei denen durch Variation von Pressdruck und Ausheiltemperatur der Störungsgrad systematisch verändert wurde. Im untersuchten Bereich des sichtbaren Lichts und der nahen UV-Strahlung ($235\text{ m}\mu$ bis $1000\text{ }\mu$) erscheint das Gebiet der Absorptionskante (etwa $300\text{ m}\mu$ bis etwa $500\text{ m}\mu$) als besonders interessant: Die Absorption nimmt

hier mit dem Störungsgrad zu. Wenn auch im Rahmen dieser Arbeit eine Diskussion des Phänomens noch nicht durchgeführt werden kann, so sei doch der Effekt als weiterer Beleg für die mannigfaltigen Auswirkungen der Störungen berichtet.

f) Ultraweiche Röntgenstrahlung.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass in Zusammenarbeit mit Dr. H.U. Chun vom Institut für Physikalische Chemie in Frankfurt Untersuchungen mit ultraweicher Röntgenstrahlung an einer von ihm gebauten Apparatur durchgeführt werden. Schwierigkeiten der experimentellen Technik sowie der versuchsgerechten Präparation der FePO_4 -Proben lassen noch keine abschliessenden Aussagen zu. Erste Ergebnisse scheinen jedoch die Überlegung zu bestätigen, dass durch die Störungen auch die Anregungsenergien der $1s$ -Elektronen des Sauerstoffs im FePO_4 beeinflusst werden.

Fussnote zu Seite 14

Herrn Dipl. Chem. Dr. W. Sterzel danke ich für die Aufnahmen der Infrarot-Spektren.

IV DIE RÖNTGENOGRAPHISCHEN UNTERSUCHUNGEN

a) Die Apparatur

Für alle Untersuchungen wurde der Feinstrukturapparat Kristalloflex II der Siemens-Reiniger-Werke mit Glättungszusatz und elektronischem Röhrenstrom-Konstanthalter verwandt. Soweit bei den entsprechenden Versuchen nicht anders angegeben, diente dabei eine Chrom-Ölröhre mit Manganfilter als Strahlungsquelle, bei der eine Fluoreszenz des Eisens in den FePO_4 -Präparaten ausgeschlossen ist. Die Reflexe wurden registriert durch ein Zählrohr-Interferenz-Goniometer der Firma Siemens-Halske (Bragg-Brentano-Fokussierung) mit einem Zählrohr vom Typ Anton. Diesem war ein Zählrohrverstärker mit Mittelwertanzeige sowie ein "Kompensograph" der Fa. Siemens mit 25 cm Schreibbreite angeschlossen. Ein Einzelimpulszählwerk war ebenfalls vorhanden.

Bei der - im folgenden allgemein angewandten - "Bademethode" wird das Präparat bei allen Winkeln voll und damit auch sein Träger teilweise bestrahlt. Dieser soll also keine Reflexe, vor allem aber einen gleichmässigen und möglichst niedrigen Untergrund zum Spektrogramm beitragen, da sonst die Reflexbreiten verfälscht werden. Es wurden daher Übersichten der Spektren eines Glases, von Plexiglas, von Aluminiumblech und von rotem PVC mit dem Schreiber aufgezeichnet, sowie bei zehn Winkeln zwischen 10° und 100° (als 2° gerechnet) die Impulsraten ausgezählt. Dabei genügte das rote PVC am besten den genannten Anforderungen. Alle Präparate - Tabletten und Pulver - wurden daher zum Röntgen als mindestens 2 mm dicke Schicht in PVC-Rähmchen mit dem Ausschnitt $0,65 \cdot 1,50 \text{ cm}^2$ eingebettet.

Bei der Messung der Halbwertsbreite blieben die folgenden Bedingun-

gen unverändert:

Zählrohrblende	0.2 mm	Zählrohrspannung	875 V
Aperturblende	3.0 mm	Röhrenspannung	25 kV
Papiervorschub	10 mm/min	Röhrenstrom	16 mA
Goniometergeschwindigkeit	$\frac{1}{8}^{\circ}$ /min		

Mit der Reflexintensität variierte der Messbereich; die zugehörige Dämpfung wurde so gewählt, dass die Zeitkonstante höchstens 8 sec betrug. Ein Fehler aus der Relaxation der Einstellzeit des Mittelwertanzeigers blieb damit kleiner als der Fehler beim Ausmessen der Halbwertsbreite.

b) Vorversuche

Die Maximalintensität des (101)-Reflexes des FePO_4 beträgt etwa das fünffache von der des (100)-Reflexes. Die übrigen Reflexe sind noch wesentlich schwächer und bei den stark gestörten Präparaten teilweise auch im äussersten Empfindlichkeitsbereich der Röntgenapparatur nicht mehr aufzufinden. Für V o r v e r s u c h e empfahl sich daher die Halbwertsbreite des (101)-Reflexes als Parameter; dabei verzichtet man zwar auf eine Trennung der Einflüsse von Teilchenkleinheit und Gitterstörungen, gewinnt aber andererseits ein Mass für die Gesamtstörung, das auch noch im Bereich grosser Störungen Aussagen erlaubt.

Die Änderung der unkorrigierten Halbwertsbreite B mit dem Pressdruck bei Raumtemperatur zeigt Abb. 3. Danach treten Störungen auf, die im Bereich von etwa 2.5 to/cm^2 bis 20.0 to/cm^2 dem Pressdruck proportional sind. Bei den höchsten angewandten Drucken scheint der Zuwachs an Störungen mit dem Druck langsam abzunehmen; hier könnte entsprechend Abschnitt IIIa, S. 9 der schwindende Porenraum, d.h. also die Annäherung an quasihydrostatische Bedingungen, eine Rolle

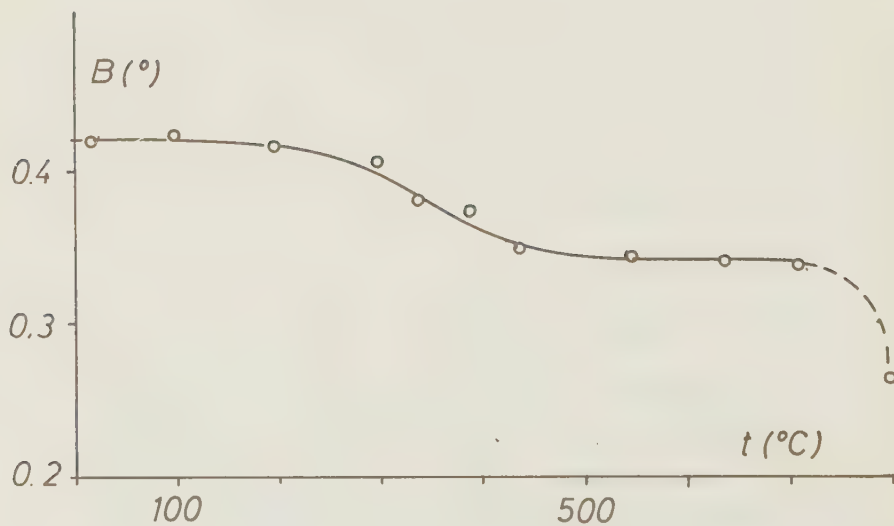
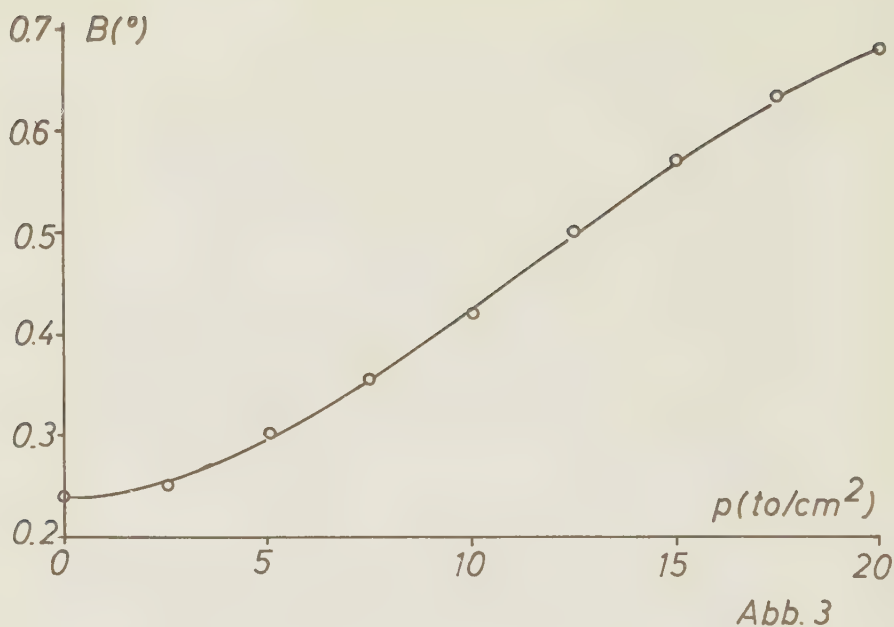


Abb. 4

spielen, da ja bei hydrostatischen Bedingungen Kompression, nicht aber eine anisotrope Verzerrung des Gitters zu erwarten ist. Erhitzt man ein Tablette FePO_4 10 to bis zur Temperatur $t(^{\circ}\text{C})$ mit $10^{\circ}/\text{min}$ und lässt sie mit gleicher Geschwindigkeit wieder abkühlen, so nimmt (Abb.4) die Halbwertsbreite in zwei Stufen bis auf den Wert des ungespresten Präparats ab. Diese beiden Stufen der Ausheilung werden ebenso wie die Zunahme der Störungen bis zum Pressdruck $10 \text{ to}/\text{cm}^2$ unten quantitativ untersucht.

Weiterhin ist der durch B charakterisierte Grad der Störung bei gegebenem Druck von der Temperatur abhängig, bei der gepresst wird. Die Daten in Abb. 5 wurden gewonnen, indem das Pulver in einer Matrize von 1.5 cm^2 Stempelfläche auf die Temperatur $T(^{\circ}\text{K})$ erhitzt bzw. abgekühlt und dann einem Druck von $13.5 \text{ to}/\text{cm}^2$ ausgesetzt wurde. Dabei war die Probe an allen Seiten von mindestens 2 cm Stahl der Temperatur T umgeben, der noch durch Asbest gegen Presse und Umgebung isoliert war. Die Werte zeigen qualitativ eine Zunahme der Störung mit wachsender Temperatur. Eine genauere Interpretation würde vor allem voraussetzen, dass man die Veränderungen untersucht, die die Störungen erleiden, während sich Druck und Temperatur auf die Normalwerte einstellen.

Eine gestörte Tablette lässt sich nach thermischer Ausheilung abermals durch Pressdruck stören, und zwar in dem Masse, wie es nach Abb. 3 zu erwarten ist, wenn die Tablette vor oder bei dem neuen Pressvorgang zertrümmert wird. Wird sie jedoch so eingesetzt, dass ihre geometrische Form beim Pressen erhalten bleibt, so erreicht die Störung nur etwa 70% des erwarteten Werts. Ein ausgeheiltes ist also einem frischen Präparat in Bezug auf die Störbarkeit grundsätzlich gleichwertig; nur wenn die Körner in gleicher Lage und

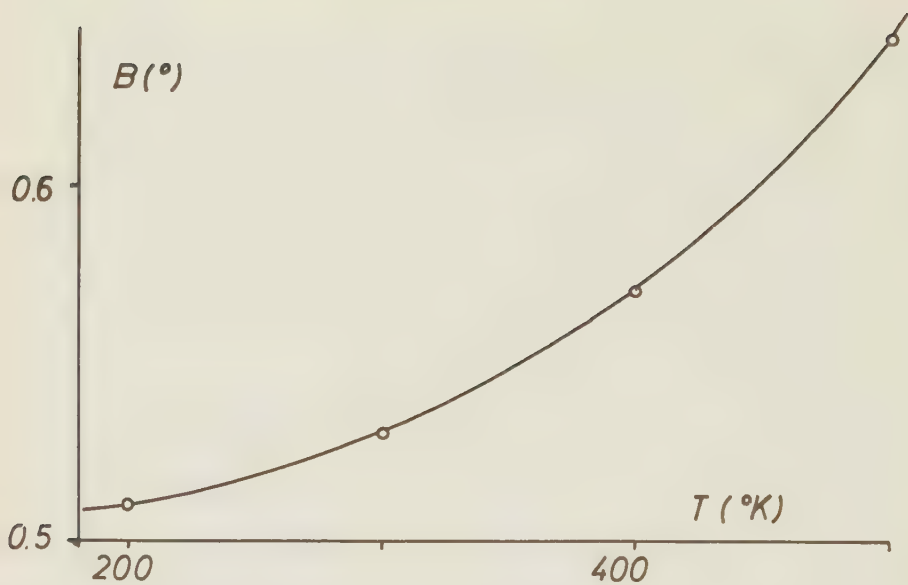


Abb. 5

Richtung wieder gepresst werden, kann ein Teil der Störungen nicht mehr entstehen, weil die Körner schon entsprechend Abb. 1 in der Packungsdichte vorliegen, die bei dem jeweiligen Druck erreicht wird; sie werden also nicht mehr durch Zerbrecen von Sekundärstrukturen, durch Reiben und Gleiten beansprucht.

Analog ist das Verhalten, wenn man zweimal nacheinander presst, ohne dazwischen auszuheilen: wird die Tablette vor oder bei dem zweiten Pressakt zertrümmert, so wachsen die Störungen nahezu auf das Doppelte; wird sie jedoch unversehrt und passend in die Matrize eingesetzt, sodass die Körner ihre Lage zueinander beim zweiten Pressakt nicht verändern, dann nehmen die Störungen nur wenig zu. Weiterhin findet man bei länger währendem Zerkleinern in einer Kugelmühle beim ungestörten Präparat eine Zunahme der Störungen entsprechend einem Pressdruck von etwa 5 to/cm^2 , bei gestörten hingegen eine Abnahme entsprechend dem Erhitzen auf etwa 500° C . Dieses Verhalten wird verständlich an Hand der unten referierten quantitativen Untersuchungen (vgl. Abschnitt IV d 4).

Schliesslich war zu prüfen, ob sich die Störungen etwa vorwiegend oder gar ausschliesslich auf die Oberfläche der Tabletten erstrecken. Zerkleinert man die gepressten Tabletten, um einen Mittelwert der Störungen in dem gesamten Tablettenvolumen zu messen, so findet man tatsächlich eine geringere Halbwertsbreite des (101)-Reflexes bei der Untersuchung dieses Pulvers als bei der Messung der Tablettenoberfläche. Systematische Versuchsergebnisse zeigen jedoch, dass die Abnahme dieser Halbwertsbreite proportional ist der Mahldauer, wenn man das gesamte aufgemahlene Pulver untersucht, und dass sie bei gegebener Mahldauer etwa proportional ist der Korngrösse, wenn durch Siebe verschiedener Maschenweite Fraktionen gleicher Teilchendurch-

nesser abgetrennt werden. Es findet also auch beim Mahlen eine Ausheilung statt, und zwar entspricht der grösste erreichbare Ausheilgrad wiederum etwa dem, der beim Erhitzen auf 500°C erreicht wird. Bei groben Pulvern sind die Störungen hingegen nahezu noch vollständig erhalten.

Weiterhin wurde von einer Seite her eine Tablette bis auf den halben Durchmesser abgefeilt. Die neu gewonnene Fläche zeigte röntgenographisch die gleiche Reflexverbreiterung wie die ursprüngliche Oberfläche.

Durch die beiden Versuche wird bewiesen, was auch aus allgemeinen Überlegungen über die Druckverteilung in der Tablette zu erwarten war: die Störungen verteilen sich gleichmässig über das gesamte Volumen der Probe.

Reproduzierbare, definierte und im Entstehungsmechanismus verschiedenartige Störungen, die zu quantitativen Untersuchungen geeignet sind, ergeben sich also vor allem durch eine Variation des Pressdrucks sowie - bei gegebenem Pressdruck - durch die verschiedenen Ausheilstadien. Diese beiden Gruppen von Störungen werden im folgenden untersucht.

c) Quantitative Untersuchungen

1. Methode der Bestimmung von Teilchengrössen und Gitterstörungen.

Kleine Teilchen und Gitterstörungen verbreitern den Röntgenreflex und verändern seine Form. Unter "Teilchen" ist hierbei ein röntgenographisch kohärent streuender Gitterbezirk zu verstehen. "Gitterstörung" ist eine Veränderung der Atomabstände im Gitter, deren Betrag über jeweils mehrere Elementarzellen gleich bleibt. Zu diesen ("regelmässigen") Gitterstörungen zählen also elastische Spannungen und die Umgebung von Versetzungen, nicht aber etwa Frenkel- oder

Schottky-Defekte; diese "unregelmässigen" Gitterstörungen machen sich durch eine Erhöhung des Untergrunds bemerkbar.

Die Reflexform kann mit Hilfe einer Fourier-Analyse in Komponenten zerlegt werden, wenn Reflexe einer Netzebenenschar in mindestens zwei Ordnungen genau ausgemessen werden können. Bei den vorliegenden Präparaten war nur von zwei Reflexen die zweite Ordnung aufzufinden; in beiden Fällen waren die Reflexe viel zu schwach, als dass ihre Form bei vernünftigem Aufwand hätte festgestellt werden können. In noch höherer Ordnung trat kein Reflex auf.

Als Masse für die Reflexbreite sind die Integralbreite und die Halbwertsbreite eingeführt. Den folgenden Berechnungen liegt die Halbwertsbreite zugrunde.

Sie ist noch verfälscht durch die Aufspaltung der K_{α} -Strahlung in die α_1 - und die α_2 -Komponente, sowie durch apparative Einflüsse. Beide Fehler sind vor der Auswertung rechnerisch zu eliminieren. Die Korrektur der Dublett-Aufspaltung wird im folgenden nach dem Verfahren von Jones (6) durchgeführt, die der apparativen Verbreiterung nach Schoening, van Niekerk und Haul (7). Beide haben sich in vergleichenden Untersuchungen verschiedener Verfahren als geeignet erwiesen (8) und lassen zudem durch Einsatz von Eichkurven eine einfache Auswertung zu.

Zur Korrektur des apparativ bedingten Anteils der Reflexbreite nach Schoening, van Niekerk und Haul ist ein Eichpräparat erforderlich. Dieses muss frei sein von Gitterstörungen, und seine Teilchendimensionen müssen bei etwa 1μ liegen. Dementsprechend gesiebter Bergkristall, der in Achat fein gemahlen worden war, erwies sich als geeignet. Seine Reflexe liegen jeweils dicht bei denen des isomorphen Eisenphosphats; es zeigte sich jedoch, dass im untersuchten

Bereich bis $\vartheta = 55^\circ$ eine lineare Interpolation noch möglich ist.

Die durch diese Korrekturen gewonnene, nur durch das Präparat bedingte Reflexbreite enthält nun Beiträge, die von regelmässigen Gitterstörungen stammen (S_V), sowie Beiträge, die von kleinen Teilchen (S_T) herrühren. S_V und S_T können unterschieden werden durch ihre Winkelabhängigkeit; denn nach Scherrer (9) ist $S_T \sim 1/\cos\vartheta$, und nach Kochendörfer und Dehlinger (10) ist $S_V \sim \lg\vartheta$. Will man nun die korrigierte Reflexbreite in die Anteile S_V und S_T aufspalten, so sind Annahmen über die Form der Reflexe erforderlich, die durch jeden der beiden Einflüsse erzeugt würde, wenn er ohne den anderen aufträte. Hall (11) schlägt für beide Anteile eine Cauchy-Funktion vor; dann gilt:

$$S = S_T + S_V,$$

und man gelangt zu folgender Beziehung:

$$\frac{S \cos \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{\Lambda} + \frac{\eta \sin \vartheta}{\lambda} \quad (1.)$$

Darin ist: S die korrigierte Halbwertsbreite

ϑ der Braggsche Reflexionswinkel

λ die Wellenlänge der Cr-Strahlung (= 2.289 62 Å)

Λ die mittlere Teilchengrösse

η der Anteil an regelmässigen Gitterstörungen.

Die Gleichung (1.) lässt sich auswerten, indem man $S \cos \vartheta$ gegen $\sin \vartheta$ aufträgt: das Steigungsmass der Geraden ist Mass für die Gitterstörungen, ihr reziproker Ordinatenabschnitt Mass für die Teilchengrössen. Um daraus Absolutwerte zu erhalten, muss S (Grad) in S (rad) umgerechnet und λ berücksichtigt werden.

Die bei dieser Auswertung angenommene Gerade ist im Diagramm nur dann zu erwarten, wenn man die Halbwertsbreiten der Reflexe einer Netzebenenschar in mehreren Ordnungen zu Grunde legt; hat

man jedoch, wie im vorliegenden Fall, Reflexe verschiedener Netzebenen auswertet, so ergibt sich eine Gerade nur bei statistischer Verteilung der Teilchendimensionen in den verschiedenen Kristallrichtungen und bei kugelsymmetrischer Verteilung der Gitterstörungen im Kristallit.

Es wurde darauf verzichtet, die Messwerte zusätzlich noch nach Verfahren auszuwerten, bei denen für die Einflüsse der Gitterstörungen und der Teilchengrößen auf die Reflexform andere Verteilungsfunktionen als die Cauchy-Funktion (etwa eine Gauss-Kurve) zu Grunde gelegt werden. Die Vergleichbarkeit der Werte ist bei jeder Methode gegeben; nach dem augenblicklichen Stand der Diskussion sind die beiden Funktionen verschieden gut für die Beschreibung der beiden Parameter geeignet, keine aber bei gleichzeitiger Behandlung von Teilchengrößen und Gitterstörungen der anderen eindeutig überlegen.

2. Experimentelle Ergebnisse

Wie die Vorversuche unter IV b) gezeigt haben, wächst beim Eisenphosphat die Halbwertsbreite B des (101)-Reflexes proportional dem Pressdruck (Abb. 3), während sie mit der Ausheiltemperatur in zwei Stufen abnimmt (Abb. 4). Dementsprechend wurden zwei Serien von Präparaten quantitativ nach den Methoden untersucht, die im letzten Abschnitt dargelegt sind: eine Serie von 5 Präparaten, bei denen der Pressdruck von 0.0 to/cm^2 bis 10.0 to/cm^2 in Schritten von 2.5 to/cm^2 gesteigert wurde; sämtliche Präparate wurden als Tabletten geröntgt, mit Ausnahme des ungespreßten Pulverpräparats FePO_4 0to. In der zweiten Serie wurden 6 Tabletten FePO_4 10to bis zu den genannten Temperaturen austgeheilt; da die beiden Ausheilstufen besonders interessant sind, ergab sich folgende Reihe: FePO_4 10to/ 25° ; FePO_4 10to/ 340° ; FePO_4 10to/ 390° ; FePO_4 10to/ 440° ; FePO_4 10to/ 640° ;

sowie eine Probe FePO_4 10to, die bei 800° während 40 Minuten getempert wurde.

Die Messung der Halbwertsbreiten war besonders bei grossen Störungen schwierig; die Reflexe waren zum Teil sehr intensitätsschwach, und die korrigierte Maximalintensität war teilweise kleiner als die Intensität des Untergrundes. Daher konnten nur durch Mittelung der Halbwertsbreiten, die aus mehreren Aufnahmen des gleiches Reflexes gewonnen worden waren, in diesen Fällen brauchbare Werte erhalten werden. Die Ergebnisse, die entsprechend Gleichung (1.) aufgetragen sind, zeigt Abb. 6 für die Variation des Pressdrucks, Abb. 7 für die Stufen der Ausheilung.

Die Werte weichen, besonders bei den stark gestörten Präparaten, wesentlich von einer Geraden ab. Nur zwei Interferenzenpaare stammen aus zwei verschiedenen Reflexordnungen einer Netzebenenschar, nämlich die Kombinationen (100) und (200), sowie (101) und (202). Dabei sind die Reflexe (100) und (101) gut auszumessen; in der 2. Ordnung ist der (200)-Reflex noch recht genau zu bestimmen, der (202)-Reflex aber nicht mehr sauber auszuwerten. Um zu einer Geraden zu gelangen, aus der die Teilchengrössen und die Gitterstörungenanteile errechnet werden können, verspricht daher eine Interpolation grössere Genauigkeit. Diese Interpolation kann über alle $\beta \cos \delta$ -Werte eines Präparats durchgeführt werden. Darüber hinaus fällt jedoch auf, dass die Abweichung der $\beta \cos \delta$ -Werte der einzelnen Präparate von einer Geraden nicht statistisch ist, sondern bei allen Kurven symbar verläuft, wobei FePO_4 0to eine Sonderstellung einnimmt. Es liegt daher nahe, eine zweite Mittelung der relativen Abweichung der $\beta \cos \delta$ -Werte eines Reflexes über alle Präparate durchzuführen, wobei FePO_4 0to nicht zu berücksichtigen ist.

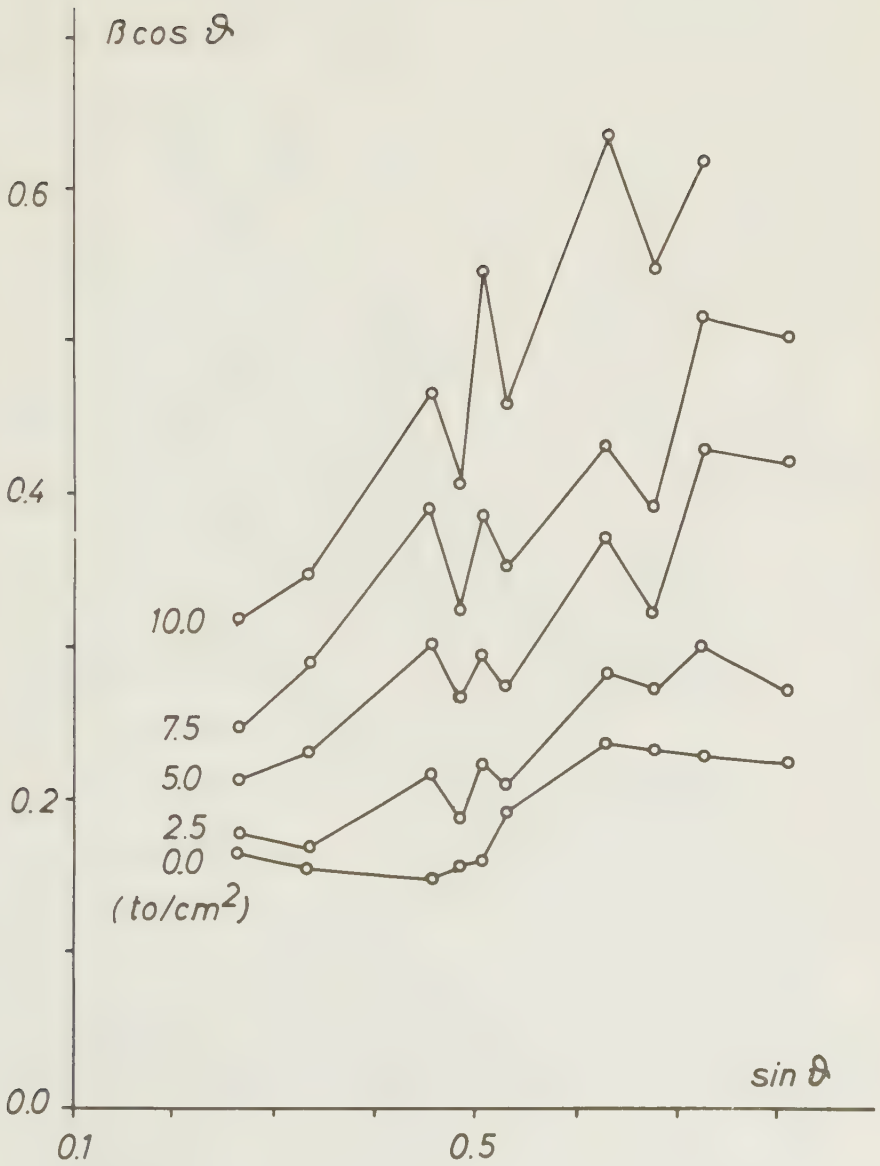


Abb. 6

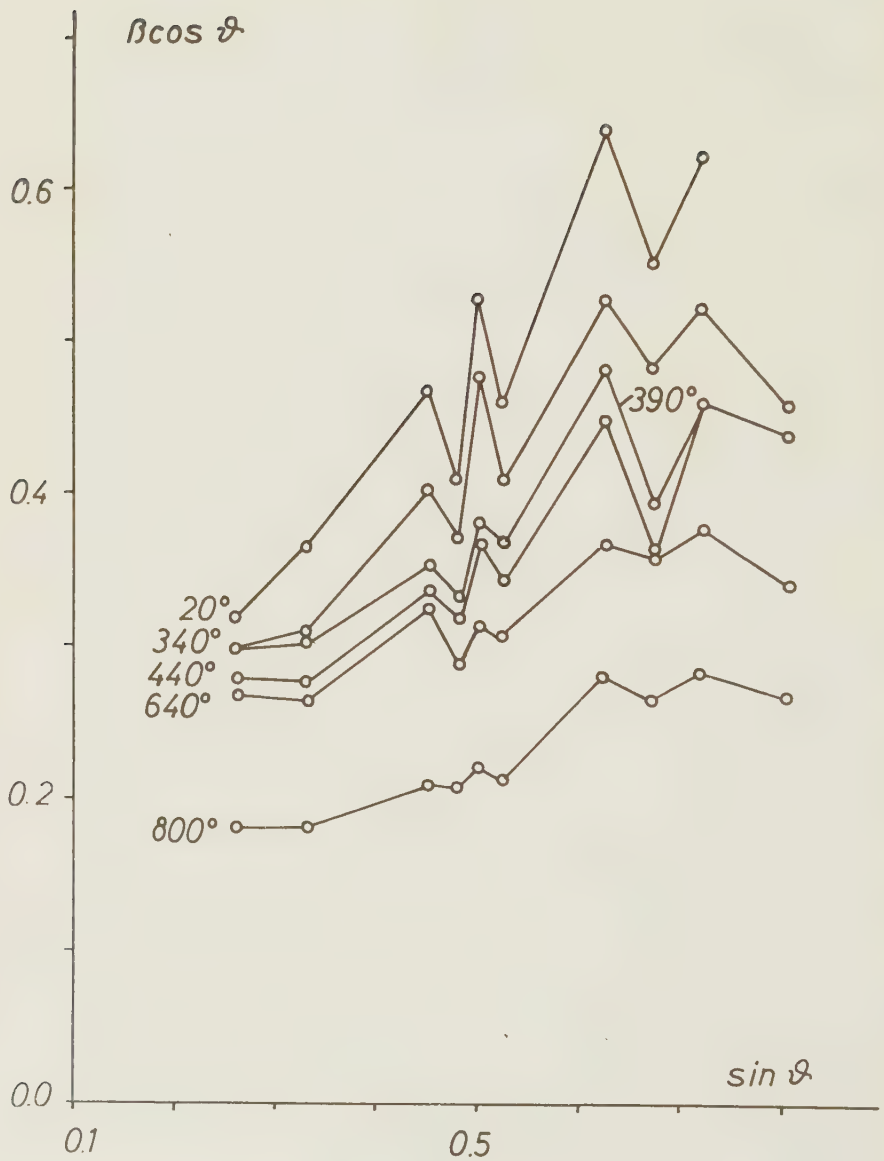


Abb. 7

Dazu wird jede Kurve durch eine Gerade graphisch interpoliert; die mathematische Interpolation erlaubt es nämlich bei vernünftigem Aufwand nicht, die verschiedenen Werte entsprechend ihrer unterschiedlichen Genauigkeit mit verschiedenem Gewicht einzusetzen. Dann wird die prozentuale Abweichung des $\beta \cos \vartheta$ -Wertes eines jeden Reflexes von der zugehörigen Geraden festgestellt, für jeden Reflex das Mittel der prozentualen Abweichungen von den Geraden in allen Präparaten berechnet und mit dem Reziproken dieses Mittelwerts jeder ursprüngliche $\beta \cos \vartheta$ -Wert multipliziert. Die derart korrigierten Kurvenscharen sind in Abb. 8 und in Abb. 9 wiedergegeben, die Korrekturfaktoren in Tab. 1 Seite 37.

Die Punkte weichen noch immer von einer Geraden ab, jedoch nur um einen Bruchteil der ursprünglichen Beträge; zudem ist die Abweichung statistisch. Mit dieser statistischen Abweichung ist unmittelbar die Grösse des Messfehlers gegeben; wie schon aus den Reflexen selbst zu entnehmen war, ist er besonders gross bei hohen Reflexionswinkeln und bei grossen Störungen. Berücksichtigt man dies bei einer neuen Interpolation, so erhält man die Geraden, von denen die Berechnung der Gitterstörungen und der Teilchengrössen ausgeht.

Aus den interpolierten Geraden von Abb. 8 und Abb. 9 werden entsprechend Gleichung (1.) die Gitterstörungen und die Teilchengrössen berechnet; die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen dargestellt, und zwar zeigt in Abhängigkeit vom Pressdruck Abb. 10 die Zunahme von η , Abb. 11 die Abnahme von λ ; entsprechend ist in Abb. 12 und Abb. 13 die Änderung von η und λ mit der Ausheiltemperatur dargestellt. Dabei geben die Kurven I jeweils die Ergebnisse wieder, die der über alle Reflexe gemittelten Geraden entsprechen, die Kur-

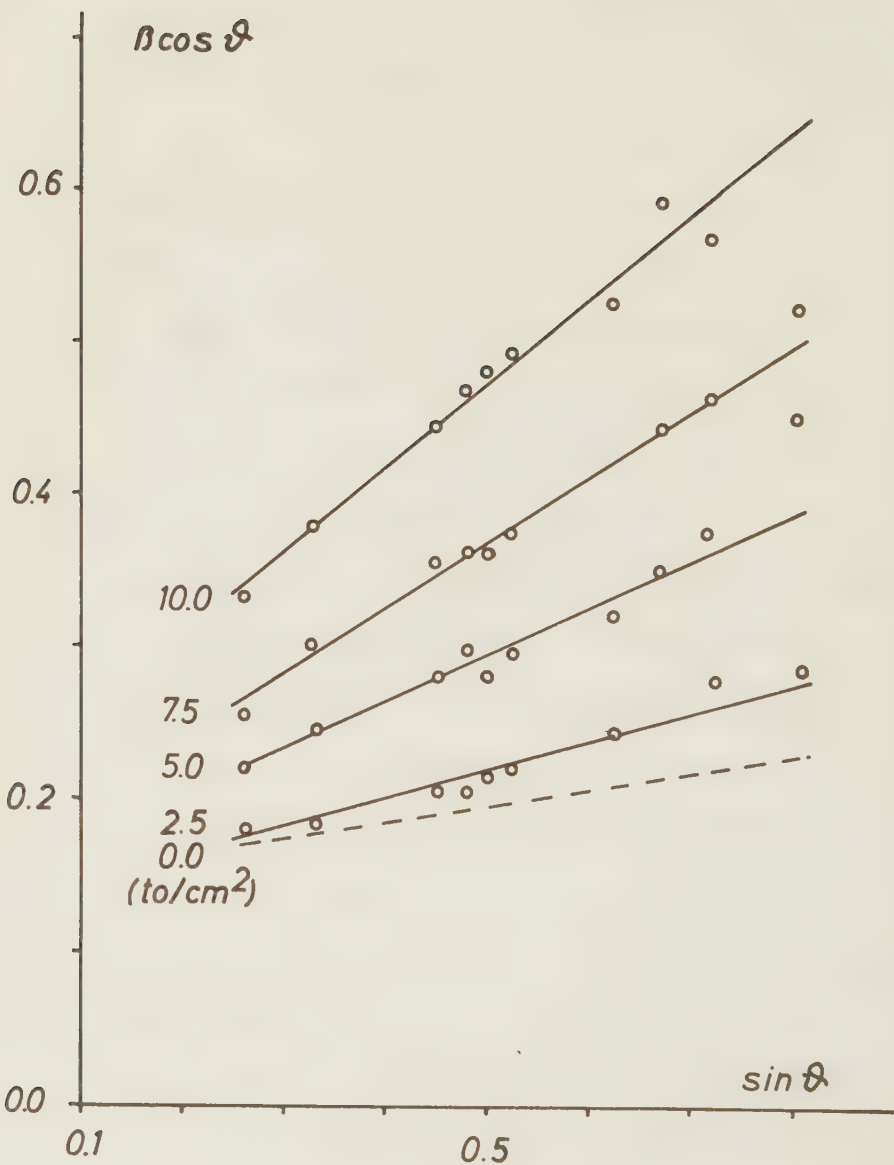


Abb. 8

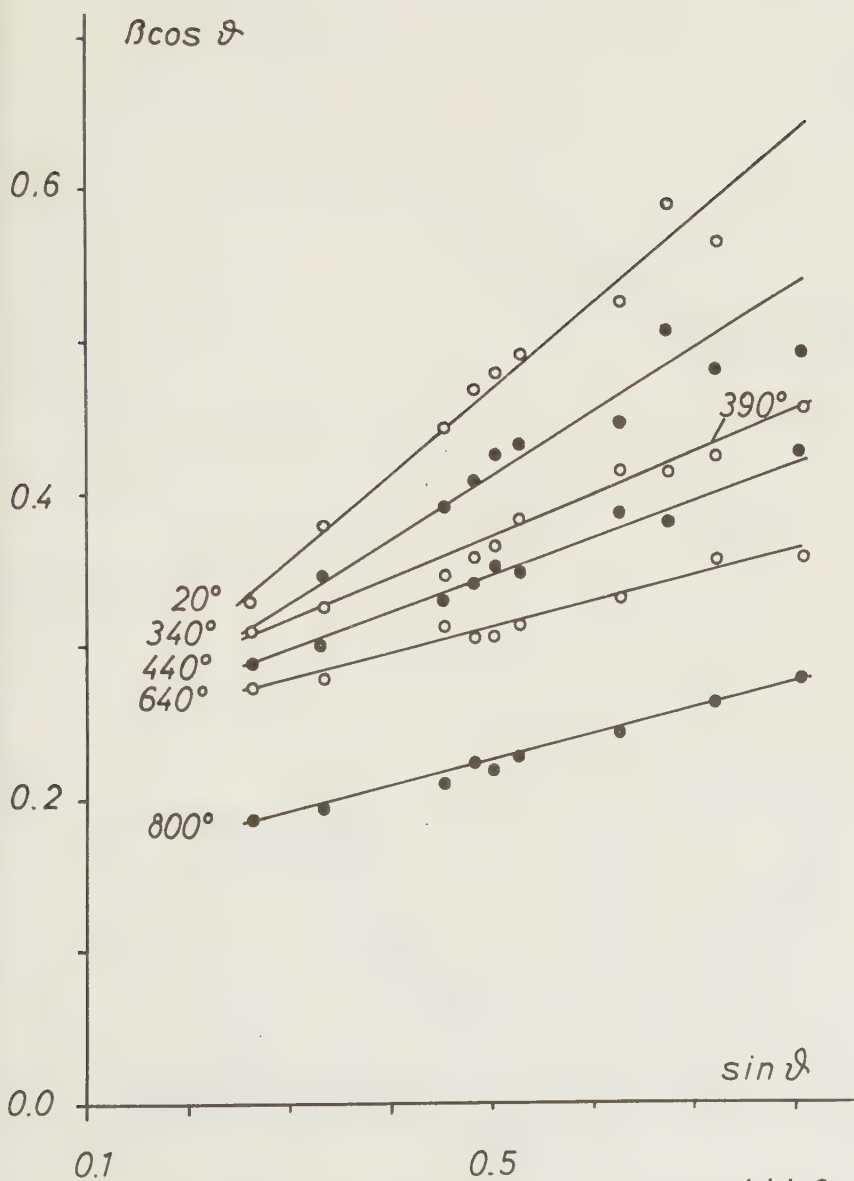
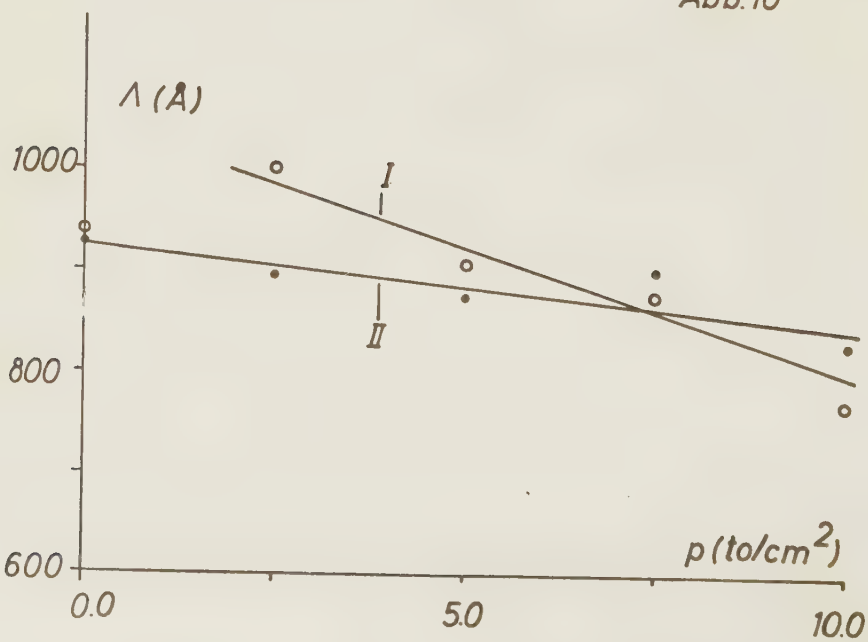
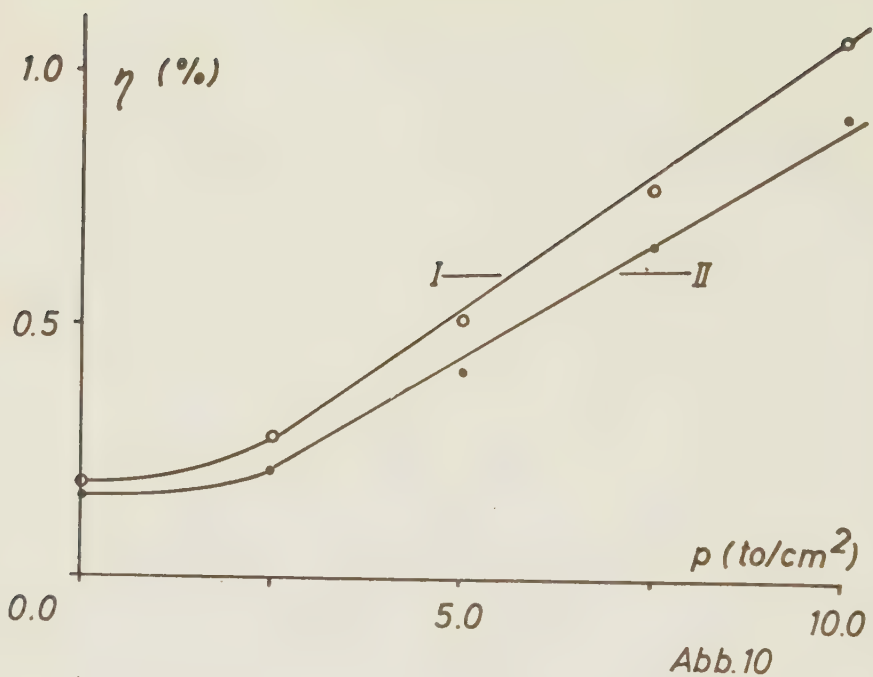


Abb.9



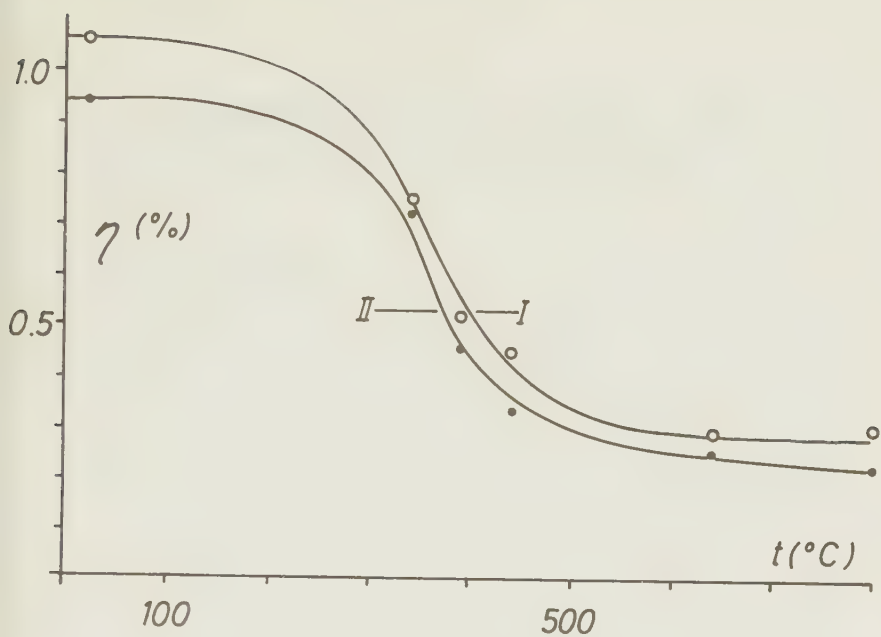


Abb. 12

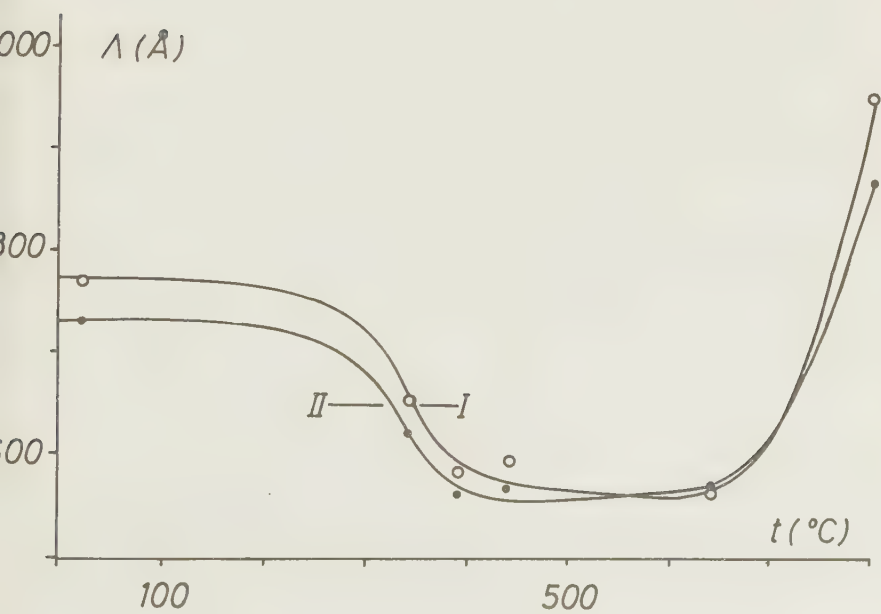


Abb. 13

ven II jeweils die Werte, die aus den Reflexen (100) und (200) berechnet sind. Die Kurven entsprechen einander nahezu in allen Punkten.

Es ergibt sich aus Abb. 10, dass die Gitterstörungen bis zum Druck von 2.5 to/cm^2 nur wenig (von 0.19 bis 0.27%) zunehmen, dann aber proportional dem Pressdruck stark wachsen und bei 10 to/cm^2 den Betrag von etwa 1% erreichen. Umgekehrt nehmen (Abb. 11) die Teilchengrößen Δ mit steigendem Pressdruck linear ab, und zwar von etwa $1000 \text{ \AA}$ auf etwa $800 \text{ \AA}$; dass bei Kurve I der Wert des ungepressten Präparats herausfällt, liegt daran, dass seine Halbwertstreiten nicht der Mittelung unterzogen werden konnten, die Abb. 6 in Abb. 8 überführt; denn die Kurve 0 to/cm^2 in Abb. 6 verläuft nicht symmetrisch zu den übrigen Kurven. Dass aber die Extrapolation erlaubt ist, legt der Verlauf von Kurve II nahe: hier sind alle Werte gleichrangig, da sie aus jeweils denselben Reflexpaaren gewonnen sind.

Die beiden Stufen der Ausheilung, die in Abb. 4 angedeutet sind, werden verständlich an Hand von Abb. 12 und Abb. 13: in der ersten Stufe heilen im Bereich von etwa 300° C bis 500° C die Gitterstörungen bis auf einen Betrag aus, der nur wenig grösser ist als der des ungepressten Präparats; gleichzeitig aber nehmen die Teilchengrößen von etwa $750 \text{ \AA}$ auf etwa $550 \text{ \AA}$ ab. Bei der zweiten Stufe, die zwischen 700° und 800° liegt, bleiben die Gitterstörungen nahezu unverändert, während die Teilchengrößen mit $950 \text{ \AA}$ sich ebenfalls dem Wert des ungepressten Präparats nähern.

Die einzelnen Schritte wirken sich dergestalt auf die Reflexbreite aus, dass diese bei der ersten Ausheilstufe zwar mit η kleiner wird, der Effekt aber durch das gleichzeitige Absinken von Δ teilweise

kompensiert wird. Erst wenn Δ in der zweiten Ausheilstufe wieder wächst, sinkt die Reflexbreite auf den ursprünglichen Wert. Genau wird dieser erreicht, wenn das Präparat bei 850°C während 2 h getempert wird, also den gleichen Bedingungen unterworfen wird, wie vor dem Pressen.

Ein Überblick über die Veränderungen der Teilchengrößen mit den Gitterstörungen gibt das Diagramm Abb. 14, in dem η gegen Δ aufgetragen wurde. Die proportionale Abnahme der Teilchengrößen mit den Gitterstörungen bei wachsendem Pressdruck ist daraus ebenso zu entnehmen wie die weitere Abnahme der Teilchengrößen mit abnehmenden Gitterstörungen in der ersten Ausheilstufe und die Zunahme der Teilchengrößen bei praktisch unveränderten Gitterstörungen in der zweiten Ausheilstufe. Der Gesamtvorgang von Pressen und Ausheilen stellt sich somit in Etwa als ein geschlossener Kreisprozess dar. Durch entsprechende Kombination von Pressdruck und Ausheiltemperatur lässt sich innerhalb des Dreiecks jedes gewünschte Verhältnis von Teilchengrößen und Gitterstörungen erzeugen. Nach Abb. 3 ist die Annahme gerechtfertigt, dass durch höhere Pressdrucke noch erheblich grössere Bereiche verschiedener Kombinationen von η und Δ zugänglich sind; denn auch noch im Bereich zwischen 10 to/cm^2 und 20 to/cm^2 wachsen die (ausheilbaren!) Gitterstörungen noch nahezu proportional dem Pressdruck.

d) Interpretation

1. Anisotropie

Bevor versucht wird, aus diesen Effekten auf Versetzungen oder andere Veränderungen im Gitter Rückschlüsse zu ziehen, ist noch physikalische Begründung der Mittelungsverfahren zu diskutieren, durch die

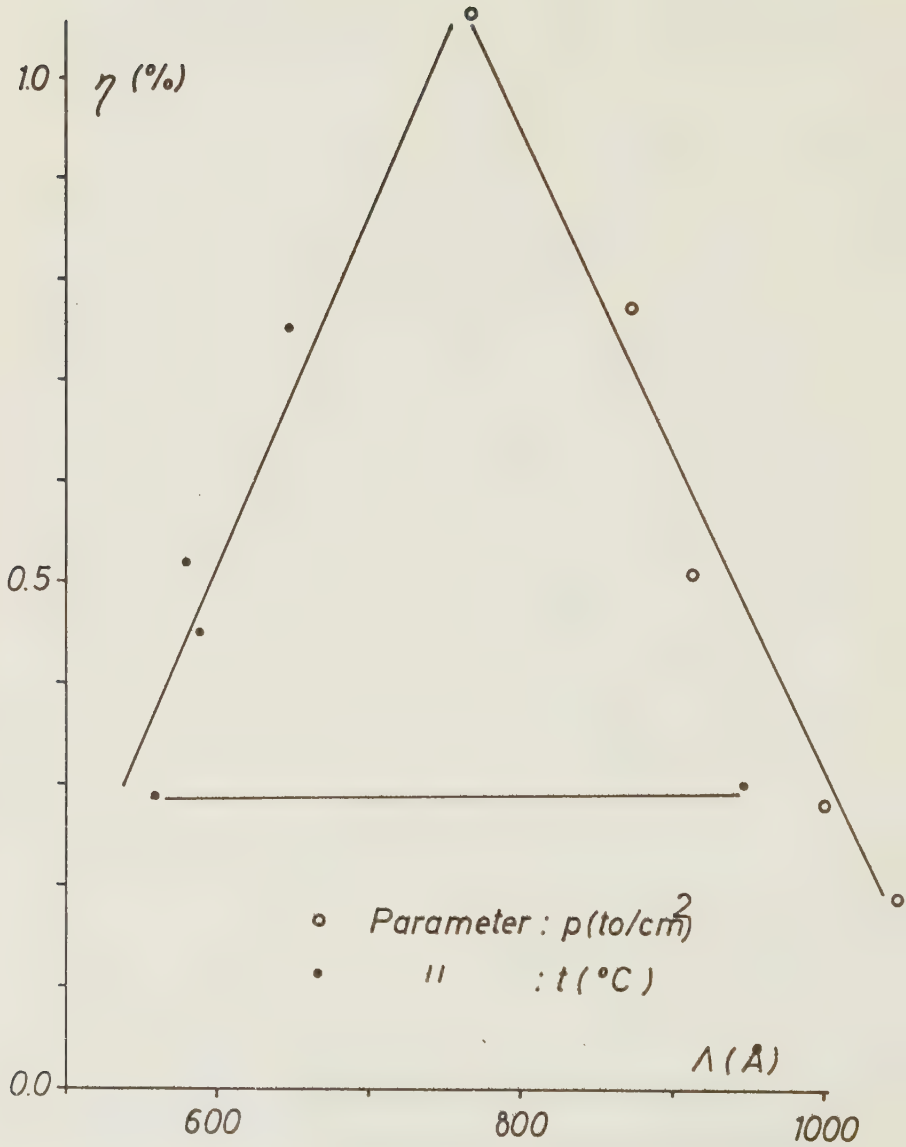


Abb. 14

aus den Kurvenscharen Abb. 6 und Abb. 7 die nur noch mit statistischem Fehler behafteten Geraden Abb. 8 und Abb. 9 gewonnen wurden. Die symmetrische Abweichung der Zackenkurven in Abb. 6 und Abb. 7 von Geraden schliesst von vornherein den Messfehler als massgebende Ursache aus. Hingegen ist entsprechend der Diskussion von Gleichung (1.) eine systematische Abweichung von einer Geraden zu erwarten, wenn die Teilchendimensionen nicht statistisch über alle Kristallrichtungen bzw. die Gitterstörungen nicht kugelsymmetrisch verteilt sind; ob aber im gegebenen Fall eine Anisotropie der Teilchendimensionen oder Gitterstörungen vorliegt, ist aus den Kurven unmittelbar nicht zu entnehmen.

Tab. 1

Mittlere Korrekturfaktoren der Anisotropie
(= relative Elastizitätsmoduln)

Reflex	Korrekturfaktor
(100)	1.06
(101)	1.25
(110)	0.92
(102)	1.22
(111)	0.87
(200)	1.09
(112)	0.74
(202)	1.10
(211)	0.86
(212)	1.09

Zusätzlich wird die Feststellung, dass eine Anisotropie vorliegt, noch durch folgende Erwägung gestützt: anisotrope Kristalleigenschaften jeder Art müssen sich auf die verschiedenen Reflexordnungen einer Netzebenenschar in gleicher Weise auswirken. Als Mass für diese Auswirkung können die Faktoren dienen, durch die oben die symmetrischen Zackenkurvenscharen in Scharen von Geraden überführt worden sind. In der Tat sind diese Faktoren für den (100)- und den (200)-Reflex gleich (1.06 und 1.09), während die Schwankungsbreite aller Faktoren zwischen 0.74 und 1.25 liegt (Tab. 1).

Nun ist die Annahme einer Anisotropie der Teilchengrössen durchaus nicht zwingend; denn wenn auch mit Sicherheit keine kugelförmigen Teilchen vorliegen, so könnten doch die verschiedenen Teilchendimensionen in allen Kristallrichtungen gleich häufig sein. Hingegen werden Gitterstörungen jedenfalls anisotrop sein, wenn sie durch Deformation erzeugt worden sind; denn auch eine isotrope Spannung muss bei der Anisotropie der Elastizitätsmoduln in den verschiedenen Kristallrichtungen immer anisotrope Veränderungen der Gitterparameter hervorrufen.

Im vorliegenden Fall ist die Annahme berechtigt, dass der Einfluss der Anisotropie der Gitterstörungen zumindest überwiegt, wenn nicht gar ausschliesslich auftritt; das zeigt folgende Überlegung:

Bei steigendem Pressdruck nimmt mit zunehmenden Gitterstörungen die Anisotropie, also die absolute Abweichung der Kurven Abb. 6 und Abb. 7 von einer Geraden, zu; gleichzeitig nimmt die Teilchengrösse ab. Bei fortschreitender Ausheilung nimmt mit abnehmenden Gitterstörungen die Anisotropie ab, gleichzeitig aber nimmt jedoch die Teilchengrösse weiter ab. Wachsen und Abnahme der Anisotropie verläuft also

wohl den Gitterstörungen, nicht aber den Teilchengrössen analog. Die Vermutung, der Mechanismus der Teilchengrössenabnahme könnte bei Pressen und erster Ausheilstufe verschieden sein, sodass also die Anisotropie der Teilchendimensionen doch Einfluss haben könnte, lässt sich wohl nicht aufrecht erhalten. Abb. 6 und Abb. 7 zeigen, dass dann zuerst beim Pressen die Teilchendurchmesser vorwiegend in bestimmten Richtungen abnehmen müssten, hierauf beim ersten Schritt des Ausheilens vorwiegend in den übrigen Richtungen abnehmen, um schliesslich bei der zweiten Ausheilstufe gleichmässig in allen Richtungen zuzunehmen; ein derartig komplizierter Mechanismus ist aber schwer vorstellbar.

Auch an einzelnen Messpunkten (Abb. 12) ist die Berechtigung der Annahme, Gitterstörungen seien die Ursache der Anisotropie, zu bestätigen. So nimmt beispielsweise die Anisotropie (Abb. 7) zwischen 440°C und 640°C stark ab; gleichzeitig nehmen auch die Gitterstörungen ab, während die Teilchengrössen in diesem Temperaturintervall aus weiter unten diskutierten Gründen nahezu unverändert bleiben. - Auf Grund aller dieser Überlegungen liefert also die Mittelung über alle $\cos^2\theta$ -Werte eines Präparats eine mittlere Gitterstörung. Die Mittelung des Korrekturfaktors für einen Reflex über alle Präparate entspricht der Bestimmung eines relativen Elastizitätsmoduls in der jeweiligen Gitterrichtung (Tab. 1). Diese Interpretation wird zusätzlich dadurch gestützt, dass die Korrekturfaktoren für Deformation und Ausheilung identisch sind, also die Ausheilbarkeit einen Netzebenenschar relativ zu den anderen mit ihrer Störbarkeit wächst. Entsprechendes ist bei den Teilchengrössen nicht zu erwarten. Der - fast durchweg analoge - Unterschied zwischen Kurve I und Kurve II

in Abb. 10 - Abb. 13 ist der Unterschied zwischen den mittleren η -bzw. Λ -Werten und denen in (100)-Richtung. bei diesen Überlegungen ist jedoch zu beachten, dass mit einer isotropen Spannungsverteilung (die ja ihrerseits Ursache für anisotrope Gitterstörungen ist) nicht etwa eine quasihydrostatische Kompression des Kristallits gemeint ist, sondern eine im polykristallinen Haufwerk s t a t i s t i s c h gleichmässige Beanspruchung aller Kristallrichtungen.

2) Mögliche Effekte der plastischen Deformation.

Für die folgende Diskussion der Veränderung anderer Parameter (wie etwa der Leitfähigkeit) mit den reflexverbreiternden Störungen wäre es nützlich, differenziertere Aussagen über den Charakter der Teilchengrenzen und der Gitterstörungen zu machen. Dazu ist zu erwägen, welche Veränderungen der Kristallite überhaupt zu erwarten sind, wenn man ein Kristallpulver presst.

G l e i t u n g e n ganzer Kristallebenen sind häufig beobachtet worden. Sie sollten sich im Elektronenmikroskop zuerst als parallele Schraffen wie in Abb. 2 zeigen, bei sehr hohen Pressdrücken können sie dazu führen, dass der Porenraum der Tablette praktisch verschwindet. Bei Alkalihalogeniden wird das bekanntlich schon bei relativ mässigen Drücken erreicht, beim FePO_4 offenbar deshalb nicht, weil durch das kompliziertere Gitter die Gleitung erschwert ist. Eine Auswirkung der Gleitung ganzer Kristallebenen auf röntgenographische Daten ist theoretisch nicht zu erwarten und wird auch in der Literatur nicht beschrieben. - B r u c h ist bei Primärteilchen von einigen $1000 \text{ \AA}$ unter den gegebenen Bedingungen nicht unbedingt zu erwarten; die folgenden Abschnitte (BET- und Leitfähigkeitsmessungen) zeigen im einzelnen - ebenso wie elektronenmikroskopische

Aufnahmen von Abschnitt IIIc -, dass er tatsächlich hier keine ins Gewicht fallende Rolle spielt.

S p a n n u n g e n hat Kochendörfer diskutiert (12) als Ursache für Reflexverbreiterungen, die regelmässigen Gitterstörungen entsprechen. Innerhalb dieses Modells ist es durchaus denkbar, dass in der vorgefundenen Weise die regelmässigen Gitterstörungen mit dem Pressdruck zunehmen, wobei die wachsenden elastischen Verspannungen durch die in der Tablette ineinander verkeilten Körner stabilisiert würden. Weiterhin könnten sich einzelne Bezirke unter Ausbildung einer Mosaikstruktur entspannen; damit wird die Abnahme der Teilchengrössen mit wachsendem Pressdruck verständlich, da die einzelnen Mosaikblöcke als neue, kleinere Kohärenzbereiche wirken. Auch die erste Ausheilstufe (etwa 300° - 500° C), bei der ja Gitterstörungen und Teilchengrössen zugleich abnehmen, erklärte sich auf diese Weise. Schliesslich steht zu erwarten, dass die Ausheilung der neuen Kohärenzbereichsgrenzen eine höhere Aktivierungsenergie erfordert, die (entsprechend den Versuchsergebnissen) erst in der zweiten Stufe ab etwa 700° C zur Verfügung steht.

In diesen groben Zügen könnte das Spannungsmodell die vorgefundenen Verhältnisse beschreiben; es wird sich jedoch zeigen, dass ihm hier in mehrfacher Hinsicht das Versetzungsmodell überlegen ist.

3) Interpretation der Störungen als Versetzungen.

Versetzungen (13), (14) sind in jedem Kristall als räumliches Netzwerk vorhanden. Sie wirken auf Röntgenreflexe in der für regelmässige Gitterstörungen beschriebenen Weise; denn senkrecht zur Versetzungslinie nimmt eine Veränderung der Atomabstände ins Gitter hinein ab, und parallel zu ihr wiederholt sich jede Veränderung

eines Atomabstands in allen entsprechenden Elementarzellen.

Versetzungen enden an der Oberfläche oder an Kristallbaufehlern (speziell auch an anderen Versetzungen) und sind dadurch mehr oder minder fest verankert. Wird nun ein nicht hydrostatischer Druck auf den Kristall ausgeübt, so können die Versetzungslinien nach einem Modell von Frank und Read (15) Quellen für neue Versetzungen darstellen, indem sie sich ausbuchten und neue Versetzungslinien ausstossen unter Rückbildung der ursprünglichen Quelle. Andere Modelle werden diskutiert, jedoch ist der Mechanismus, jedenfalls im Bereich der vorliegenden Diskussion, analog.

Wenn also FePO_4 gepresst wird, entspringen aus den längsten Frank-Read-Quellen Versetzungen, die im Kristall wandern, bis sie entweder an der Oberfläche verschwinden, oder im Kristall durch Baufehler festgehalten werden. Mit wachsendem Druck werden auch die kürzeren Quellen, die eine höhere Energieschwelle haben, aktiviert.

Die lineare Zunahme der Gitterstörungen mit dem Druck ab etwa 2.5 to/cm^2 würde diesem Vorgang zuzuordnen sein. Die erheblich geringere Zunahme im Bereich 0 to/cm^2 bis 2.5 to/cm^2 zeigt hingegen, dass hier der Druck noch nicht ausreicht, eine wesentliche Zahl von Quellen zu aktivieren, sodass etwa entstehende elastische Deformationen nach Wegnahme des Drucks sich entspannen; der anfänglich langsame Anstieg lässt sich also hier zwanglos erklären, während das bei der Annahme stabilisierter elastischer Spannungen nicht möglich ist.

Die Versetzungen können nicht nur in ihrer Gleitebene wandern, sondern auch senkrecht dazu klettern. Durch Zusammenwirken beider Mechanismen ist es möglich, dass sie sich zu Wänden anordnen, in de-

nen sie stärker fixiert sind. Diese Wände wirken als Grenzen röntgenographischer Kohärenzbereiche; die Versetzungen in den Wänden verbreitern grundsätzlich nach wie vor auch als regelmässige Gitterstörungen die Reflexe, ihr Beitrag ist jedoch ganz wesentlich geringer als der einer einsamen Versetzungslinie, weil in der Wand die Gitterkontraktion oberhalb einer Versetzungslinie weitgehend kompensiert wird durch die Gitterdilatation unterhalb der nächsthöheren Versetzungslinie. So erklärt sich nicht nur die geringe Abnahme der Teilchengrößen mit dem Pressdruck, sondern vor allem auch die Abnahme der Gitterstörungen im Bereich von etwa 300°C bis etwa 400°C (Abb. 12) unter gleichzeitiger starker Abnahme des mittleren Teilchendurchmessers durch den Aufbau von Versetzungswänden (Polygonisation). Wird durch weitere Temperaturerhöhung die erforderliche Aktivierungsenergie erreicht, so heilen auch die Versetzungswände aus. Dementsprechend nimmt die Teilchengrösse wieder zu bis auf den Wert, der vor der Deformation gegeben war; wegen des geringen Verspannungsbeitrags einer Versetzungslinie in der Wand ändern sich dabei die Gitterstörungen nur mehr wenig. Damit ist auch die zweite Stufe der Ausheilung interpretiert, die in Abb. 12 und Abb. 13 durch den Wert bei 800° vertreten wird.

Wägt man ab, ob Spannungsmodell oder Versetzungsmodell die Ergebnisse besser beschreiben, so ist aus einer Reihe von Gründen das Versetzungsmodell vorzuziehen.

Vor allem ist die i n t e r kristalline Stabilisierung regelmässiger Gitterstörungen schwer vorzustellen; die Kristallite müssten sich im Sinne des Spannungsmodells elastisch abstossen, und da die Berührungspunkte Stellen maximaler Deformation und somit maximaler

Abstossung wären, würde hier gerade eine Verschweissung verhindert, die notwendig wäre, die Deformation zu stabilisieren.

Hingegen sind die regelmässigen Gitterstörungen i n t r a kristallin in den Höfen um die Versetzungslinien durchaus stabil und noch dazu statistisch über das gesamte Volumen verteilt, nicht aber auf die Umgebung des Kontaktpunkts beschränkt. Damit sind grössere Gesamtstörungen in den Kristall einzubringen, ohne dass das Gitter zusammenbricht.

Neben dieser grundsätzlichen Überlegung sprechen noch einige experimentelle Ergebnisse für das Versetzungsmodell. So fällt auf, dass beim Ausheilen (Abb. 12 und Abb. 13) die Gitterstörungen auch dann noch weiter abnehmen, wenn das Maximum an neuen Grenzflächen schon erreicht ist. Es ist zwar denkbar, dass in hier schon bestehende Versetzungswände sich noch weitere Versetzungen eingliedern; die Umwandlung verspannter Bezirke in eine Mosaikstruktur hingegen wäre nur so vorzustellen, dass Rückgang der Gitterstörungen und Ausbildung neuer Grenzflächen ein und derselbe Vorgang sind, dass also Gitterstörungen nicht ausheilen können, ohne dass gleichzeitig die mittlere Teilchengrösse sinkt.

Weiterhin wurde schon darauf hingewiesen, dass der geringe Störungszuwachs mit dem Druck bis zu 2.5 to/cm^2 nur durch das Versetzungsmodell sinnvoll erklärt werden kann.

Eine eingehende Diskussion des Charakters der Versetzungen sowie des Mechanismus ihrer Entstehung und ihrer Ausheilung lässt das Material dieser Arbeit nicht zu, weil hier an einem k r i s t a l l i n e n H a u f w e r k statistische Mittelwerte gewonnen wurden, während ein Grossteil der vorliegenden Untersuchungen, aus

denen die Modelle abgeleitet worden sind, an Einkristallen durchgeführt wurden und teilweise bis zur Angabe von Zahl, Länge und Charakter der Versetzungen geführt haben. Erschwerend kommt hinzu, dass hier ein kompliziertes, aus drei Elementen aufgebautes Gitter mit teilweise ionischer Bindung vorliegt, während gerade die differenziertesten Untersuchungen naturgemäss an einfachen Körpern, etwa kubischen Metallen, durchgeführt worden sind. So haben die obigen Überlegungen streckenweise einen mehr hypothetischen Charakter; sie sind möglich auf Grund eingehender Arbeiten wie der von Haasen und Leibfried (16), von Friedel (17) und von Seeger (18), erlauben aber ihrerseits wegen der angegebenen Schwierigkeiten keine stringente Auseinandersetzung mit den dort aufgestellten Modellen. Dies ist allerdings für die spätere Diskussion der Leitfähigkeit nicht von entscheidender Bedeutung.

Interessant ist die Fragestellung, wieviele Versetzungen erforderlich sind, um einen Kohärenzbereich zu begrenzen. So haben Williamson, Smallman und Hall (19) die Ansicht vertreten, dass schon eine einsame Versetzungslinie einen Kohärenzbereich begrenzen könne - eine Ansicht, der Sterzel (20) auf Grund eigener und fremder Experimente widersprochen hat. Auch die vorliegenden Resultate, insbesondere vom Ausheilvorgang (Abb. 12 und Abb. 13), lassen sich nur unter der Annahme interpretieren, dass eine einsame Versetzung als Gitterstörung wirkt, ein Kohärenzbereich jedoch erst durch Versetzungswände begrenzt wird. Denn nach Williamson, Smallman und Hall müsste eine Abnahme der Gitterstörungen eine Zunahme der röntgenographischen Teilchengrössen bedeuten; das Gegenteil ist hier

der Fall. Daraus folgt auch, dass die Berechnung der Versetzungsdichte aus Röntgenographischen Daten, wie sie von Williamson und Smallman (21) vorgeschlagen wurde, nicht sinnvoll durchgeführt werden kann.

Über die absolute Zahl der Versetzungslinien, die für eine Kohärenzbereichsgrenze erforderlich sind, lässt sich auf Grund der referierten Ergebnisse nur aussagen, dass sie jedenfalls grösser, vermutlich wesentlich grösser, als 1 ist.

4) Anwendung des Versetzungsmodells auf einige Vorversuche.

Auch eine Reihe von Vorversuchen, wie sie in Abschnitt IV b beschrieben sind, lässt sich durch das Versetzungsmodell sinnvoll interpretieren.

Vier Fälle verschiedenen Verhaltens einer schon gestörten Probe bei erneutem Pressen wurden berichtet. Sie sind folgendermassen zu verstehen:

1. Eine Tablette wird zweimal mit 20 to/cm^2 in derselben Richtung gepresst, wobei sie nicht zertrümmert wird; die Gesamtstörung ist nur wenig grösser als die einer einmal gepressten Tablette. d.h., alle bei gegebenem Druck in gegebener Richtung aktivierbaren Quellen haben schon beim ersten Pressvorgang die dem Druck entsprechenden Versetzungsmengen ausgestossen.
2. Die Tablette wird beim zweiten Pressvorgang zertrümmert; die Gesamtstörung wächst nahezu auf das Doppelte. D.h., es werden zum grossen Teil neue, durch den Druck in der Richtung des ersten Pressvorgangs nicht aktivierte Quellen beansprucht.
3. Zwischen den beiden Pressvorgängen wird die Tablette bei 800° C ausgeheilt; sie wird nicht zertrümmert; die Gitterstörungen errei-

chen etwa 70% des erwarteten Werts. D.h., die Quellendichte des jungfräulichen Präparats ist in etwa wieder erreicht und es entspringen die dem Druck entsprechenden Versetzungen.

4. Behandlung nach 3; aber die Tablette wird vor dem zweiten Pressvorgang zertrümmert; die für 20 to/cm^2 erwartete Gesamtstörung wird gefunden. D.h., der Fehlbetrag von 30% der Störungen in Versuch 3. wird durch die verschiedenartigen mechanischen Beanspruchungen aufgefüllt, die ein Kristallit erleidet, bevor er die Lage eingenommen hat, die der durch den Druck erzwungenen Packungsdichte entspricht.

Schliesslich lässt sich auch noch das merkwürdige Verhalten beim Mahlen im Mörser und in der Kugelmühle zwanglos erklären: die Störungszunahme eines ungestörten Präparats ist trivial; die Störungsabnahme in einem gepressten Material deutet hingegen auf die Auswanderung von Versetzungen oder auch auf den Aufbau von Versetzungswänden hin.

Es lassen sich somit durch das Versetzungsmodell die verschiedenartigen experimentellen Ergebnisse ohne Widerspruch beschreiben. Bei der weiteren Diskussion werden also die Störungen der Kristallstruktur durchweg mit dem Versetzungsmodell beschrieben.

e) Stapelfehler

Ausser den schon besprochenen Versetzungswänden und der freien Oberfläche können schliesslich noch Stapelfehler Kohärenzbereiche begrenzen.

Wie Warren (27) gezeigt hat, verschieben Stapelfehler die Röntgenreflexe und verbreitern sie asymmetrisch. Diese Verbreiterung

wächst mit dem Bragg'schen Reflexionswinkel nach $1/\cos\vartheta$, also ebenso, wie die Reflexverbreiterung durch kleine Teilchen. Dementsprechend sind in Allen Präparaten, die oben quantitativ untersucht wurden, alle Reflexlagen geprüft worden. Eine systematische Reflexverschiebung, die mit Sicherheit auf Stapelfehler hinweist, konnte nicht aufgefunden werden. Da jedoch gerade auch bei den stark gestörten Präparaten die Fehlergrenze der Bestimmung der Reflexlage in der Grössenordnung eines allenfalls zu erwartenden Effekts liegt, kann die Möglichkeit nicht definitiv ausgeschlossen werden, dass neben Versetzungswänden und freier Oberfläche auch Stapelfehler die Kohärenzbereiche begrenzen. Jedoch dürften sie keine grössere Rolle bei der Veränderung des Störungsgrads des Kristallgitters spielen, wie auch die Untersuchung anderer als der röntgenographisch zugänglichen Parameter zeigt.

f) BET-Oberflächen und Kohärenzbereiche

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Veränderungen der röntgenographisch bestimmten Teilchengrößen mit Pressdruck und Ausheiltemperatur durch Veränderungen der Strukturen im Kristallgitter, nicht aber etwa der freien Kristalloberfläche erklärt wurde, liegt es nahe, diese Hypothese durch die Bestimmung der freien Oberfläche zu erhärten.

Dazu wurden drei Proben mit sehr unterschiedlichen Kohärenzbereichsdimensionen ausgewählt und aus diesen mittleren Teilchengrößen unter der Annahme würfelförmiger Teilchen die entsprechende Oberfläche $O_{\text{Röntg}}$ berechnet. Hierauf wurde in üblicher Weise nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (22) die freie Oberfläche O_{BET} durch (volumetrisch gemessene) Stickstoffadsorption bestimmt;^{x)} die Fehlergrenze dieser Bestimmungen dürfte bei etwa 10% liegen. In Tab. 2 sind die entsprechenden Werte einander gegenübergestellt.

Tab. 2

Präparat	0 to	10 to/400°	10 to/750°
$O_{\text{Röntg}}$ (m^2/g)	19.1	35.5	26.0
O_{BET} (m^2/g)	3.3	4.6	3.6

Es zeigt sich, dass die Veränderung der freien Oberfläche allenfalls in ganz untergeordneter Weise an der Veränderung von $O_{\text{Röntg}}$ bzw. beteiligt ist; der Unterschied von O_{BET} bei den Präparaten FePO_4 0 to und FePO_4 10 to/400° beträgt nur etwa 8% des Unterschiedes von $O_{\text{Röntg}}$.

^{x)} Herrn Dipl. Chem. Dr. H. Rosswurm danke ich für die Bestimmung der BET-Oberflächen.

Unbeschadet einer späteren Untersuchung, die möglicherweise etwas kompliziertere Vorgänge ausweisen wird, kann man also feststellen, dass sich die röntgenographisch bestimmten Veränderungen auch der Kohärenzbereichsdimensionen im wesentlichen zutreffend und vollständig als Auswirkung von Versetzungen erklären lassen.

g) Zusammenfassung der röntgenographischen Ergebnisse

Die Gesamtstörungen, die sich durch Pressdrucke in der Größenordnung von Kilobar in FePO_4 einbringen lassen, wachsen *ceteris paribus* proportional dem Druck; dieses Verhalten wurde bis zu 20 to/cm^2 verfolgt. Oberhalb dieses Drucks wachsen die Störungen langsamer an. Bei einem konstanten Druck von 20 to/1.5 cm^2 wachsen die Störungen mit der Temperatur beim Pressen; dieser Effekt wurde beobachtet im Bereich 200° - 500°K . Wie an einer mit 10 to/cm^2 gepressten Tablette festgestellt wurde, heilen diese Störungen beim Erhitzen bis auf 800°C in zwei Stufen aus.

Durch Aufspaltung der Reflexbreite in Anteile, die auf Gitterstörungen, und in Anteile, die auf Kohärenzbereichsgrenzen zurückzuführen sind, gelingt unter Ausnützung aller zugänglichen Reflexe eine Interpretation dieser Vorgänge; das Versetzungsmodell erweist sich hierbei als geeignet.

Danach werden mit wachsendem Pressdruck aus gegebenen Versetzungsquellen wachsende Mengen von Versetzungslinien im Kristall erzeugt, die sich als regelmässige Gitterstörungen bei den Röntgenuntersuchungen ausweisen. Sie ordnen sich in der ersten Ausheilstufe, also ab etwa 300°C , zu Wänden an, die in der zweiten Stufe bei etwa 650° - 800°C weitgehend ausheilen. Eine Kontrolle bei 850°C zeigt vollständige

Ausheilung. Die Abnahme der Teilchengrößen beim Pressen deutet darauf hin, dass auch hier schon teilweise Anordnung der Versetzungslinien zu Wänden auftritt.

Weiterhin lassen sich die in Abschnitt IVb beschriebenen Effekte des Pressens unter verschiedenen Bedingungen sowie des Mahlens mit dem Versetzungsmodell erklären.

Bei der Auswertung der korrigierten Reflexbreiten wird eine Anisotropie der Verbreiterung gefunden, von der gezeigt wird, dass sie auf anisotrope Verspannungen des Gitters in der Umgebung der Versetzungslinien zurückzuführen ist. Die Faktoren, mit denen diese Anisotropieeffekte korrigiert werden, um mittlere Werte für η und Λ zu erhalten, werden als relative Elastizitätsmoduln des Kristalls in den entsprechenden Richtungen interpretiert.

Aus der Diskussion der Vorgänge beim Ausheilen ergibt sich, dass (im Gegensatz zu einer in der Literatur (21) vertretenen Meinung) die Anzahl der zur Begrenzung eines Kohärenzbereichs nötigen Versetzungen (wahrscheinlich wesentlich) grösser als 1 ist.

Trotz des, besonders bei den stark gestörten Präparaten, relativ hohen Fehlers der Bestimmung der Reflexbreite, liegt der statistische Gesamtfehler von Teilchengrößen und Gitterstörungen recht niedrig. Dies wird einerseits erreicht durch Mittelung der relativen Elastizitätsmoduln jeder Kristallrichtung über je 10 Präparate, andererseits durch Mittelung über die damit korrigierten 10 Reflexbreiten eines jeden Präparats.

Das Auftreten von Stapelfehlern kann nicht ausgeschlossen werden, doch dürften sie als Kohärenzbereichsgrenzen keine wesentliche Rolle bei den diskutierten Verformungs- und Ausheilvorgängen spielen.

Bei den beschriebenen Vorgängen spielen Änderungen der freien Oberfläche (bestimmt mit Stickstoff nach der BET-Methode) keine wesentliche Rolle. Ihr Anteil bei der Veränderung der röntgenographisch bestimmten Teilchengrösse liegt allenfalls bei etwa 10%.

V DIE LEITFÄHIGKEITS-UNTERSUCHUNGEN

=====

a) Versuchsanordnung und Geräte

Eine nach Abschnitt II hergestellte Tablette wird auf den beiden kleinsten Flächen mit dem "Leitsilber Auromal 35" der Fa. Doduco-K.G. (Pforzheim) bestrichen und die Leitfähigkeit zwischen Platinkontakten in einer Quarzapparatur gemessen. Diese konnte über Öl- und Quecksilberdiffusionspumpe bis auf ein Vakuum von 10^{-5} Torr evakuiert werden. In Luft wurden Messungen durchgeführt, indem ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesaugt wurde, der mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Aktivkohle bei -78° C sowie mit P_2O_5 getrocknet worden war.

Die Apparatur befand sich in einem Ofen, der über einen Regeltransformator mit genau definierter Geschwindigkeit (im allgemeinen $5^{\circ}/\text{min}$ oder $10^{\circ}/\text{min}$) aufgeheizt, und dessen Temperatur durch einen Fallbügelregler (Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt) mit entsprechender Hilfsschaltung auf $+2^{\circ}$ konstant gehalten werden konnte. Dabei wurde die Temperatur durch ein von aussen eingeführtes Thermoelement direkt neben der Tablette gemessen und an einem Millivoltmeter abgelesen.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit stand ein Mega-Ohm-Meter der Fa. Dipl.Ing. Knick (Berlin) für den Bereich $1.5 \cdot 10^0$ bis $2 \cdot 10^8$ M Ω zur Verfügung, für den Bereich 1Ω bis 1 M Ω eine Leitfähigkeitsmessbrücke der Fa. Dr. A. Kuntze, Düsseldorf. Bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven wurde zur Messung der sehr kleinen Ströme ein Multiflex-Spiegelgalvanometer der Fa. Dr. B. Lange (Berlin) mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ A pro Millimeter der Skala eingesetzt.

Die im folgenden mitgeteilten Leitfähigkeitswerte beziehen sich

durchweg auf Tabletten von 1.50 cm Länge und 0.66 cm Breite im Gewicht von 1.00 g, deren jeweiliges Volumen aus Abb. z 1 zu entnehmen ist.

Eine Umrechnung auf spezifische Widerstände der Dimension $\Omega \text{ cm}$ könnte von den geometrischen Dimensionen jeder Tablette ausgehen; das ist deshalb unbefriedigend, weil dann die Messwerte entsprechend der mit dem Pressdruck wachsenden Dichte der Tablette umgerechnet werden müssten, während diese Dichte in der Tat keine Rolle spielt, wie der Vergleich der Leitfähigkeiten von Tabletten zeigt, die ursprünglich verschieden stark gepresst und dann bis 750° C ausgeheilt worden waren. Die Benzoldichte heranzuziehen, würde nur eine Verschiebung des Masstabes von $\log R$ in den Diagrammen bedeuten; da jedoch keineswegs klar ist, wie sich die Leitfähigkeit des gepressten Kristallpulvers zu der von kompaktem FePO_4 verhält, wäre diese Umrechnung nur irreführend. U n t e r e i n - a n d e r sind so die mitgeteilten Messwerte jedenfalls vergleichbar.

b) Der Leitungsmechanismus

Als Ladungsträger im vorliegenden FePO_4 kommen grundsätzlich (positive oder negative) Ionen oder aber Elektronen in Frage. Dabei kann es sich im Falle elektronischer Leitung um p- oder n-Halbleiter handeln.

Die Unterscheidung zwischen ionischem und elektronischem Halbleiter kann nur bei grossen Stromstärken direkt erfolgen, beispielsweise durch die Prüfung des Faraday'schen Gesetzes. Die hohen Widerstände der vorliegenden Proben erlauben nur indirekte Methoden.

Von diesen sind am leistungsfähigsten die Messung des Hall-Effekts und die der Thermokraft (23). Nun beträgt aber der Widerstand der verwendeten Tabletten bei Raumtemperatur etwa $10^{14} \Omega$ und liegt damit in einem Bereich, der für die verfügbaren Geräte unzugänglich ist. So bleibt im wesentlichen hier nur die Möglichkeit, das Ohmsche Gesetz sowie das Auftreten einer elektrischen Polarisierung zu prüfen.

Ionenleiter folgen insofern nicht dem Ohmschen Gesetz, als der Strom nicht von Anfang an proportional mit der Spannung wächst, sondern (24) bis etwa 1-2 V fast gleich Null bleibt. Polarisierung tritt bei Ionenleitern auf, wenn man eine Gleichspannung von einigen Volt während mehrerer Stunden an die Probe anlegt; nach Abschalten der Spannung fließt ein Strom in der dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten Richtung.

Dementsprechend wurden von FePO_4 20 to bei 280°C die Strom-Spannungskurven von 0.0 V bis 6.0 V in Schritten von 0.5 V in Luft aufgenommen. Bei dieser Temperatur findet eine Ausheilung noch kaum statt, jedoch ist die Leitfähigkeit schon so hoch, dass gut messbare Ströme auftreten. Die Kurven sind linear und schneiden den Koordinatenursprungspunkt.

Nach Aufheizen bis auf 600°C , wobei weitgehende Ausheilung der Gitterstörungen eintritt, wurden neue Strom-Spannungs-Kurven mit dem gleichen Ergebnis aufgenommen. Anschliessend wurde bei 590°C während einer Stunde eine Gleichspannung von 6.0 V angelegt; nach Abschalten trat kein Polarisationsstrom auf, wobei die Fehlergrenze etwa bei 1% der ursprünglichen Stromstärke lag.

Bei allen Versuchen ist durch die scharfe Trocknung der Luft sowie

durch sorgfältiges Ausheizen der Proben ein Einfluss von adsorbier-
tem Wasser ausgeschlossen; sie deuten somit darauf hin, dass sowohl
in gestörtem wie in ungestörtem Material reine Elektronenleitung
vorliegt.

Es wäre nun an sich wünschenswert, die gleichen Messreihen im Hoch-
vakuum durchzuführen, um einen eventuellen Einfluss des Luftsauer-
stoffs zu eliminieren. Es zeigt sich jedoch, dass bei einem Druck
von 10^{-5} Torr bei 250° C, wo also Ausheilung praktisch nicht statt-
findet, der Widerstand sich mit der Zeit ändert. Dementsprechend
ist an eine Messung des Polarisationsstroms nicht zu denken; die
Strom-Spannungs-Kurven, die schnell und bei möglichst niedriger
Temperatur (200° C) aufgenommen wurden, sodass der Effekt noch nicht
stört, lassen jedoch ebenfalls keinen Hinweis auf Ionenleitung er-
kennen.

Entsprechende Versuche, die in einem langsamen Strom von Reinstick-
stoff durchgeführt wurden, entsprächen stets den in Vakuum gewonne-
nen Messergebnissen.

Die Entscheidung, ob elektronische p- oder n-Leitung vorliegt,
lässt sich treffen durch Vergleich der Leitfähigkeit in Vakuum oder
einem indifferenten Gas mit der Leitfähigkeit der Gegenwart eines
elektrophilen Gases, wie etwa Sauerstoff. Denn bei Vorliegen von
n-Leitung werden die Elektronen zum Teil bei der Chemisorption des
Sauerstoffs festgelegt; diese Elektronen stehen als Ladungsträger
nicht mehr zur Verfügung. Da die Widerstände aller gestörten und
ungestörten Proben in Luft höher liegen als im Vakuum, ist damit
das Eisenphosphat als n-Leiter ausgewiesen. (Abb. 15)
Unbeschadet einer späte-
ren eingehenden Diskussion wird also dem FePO_4 im folgenden elek-

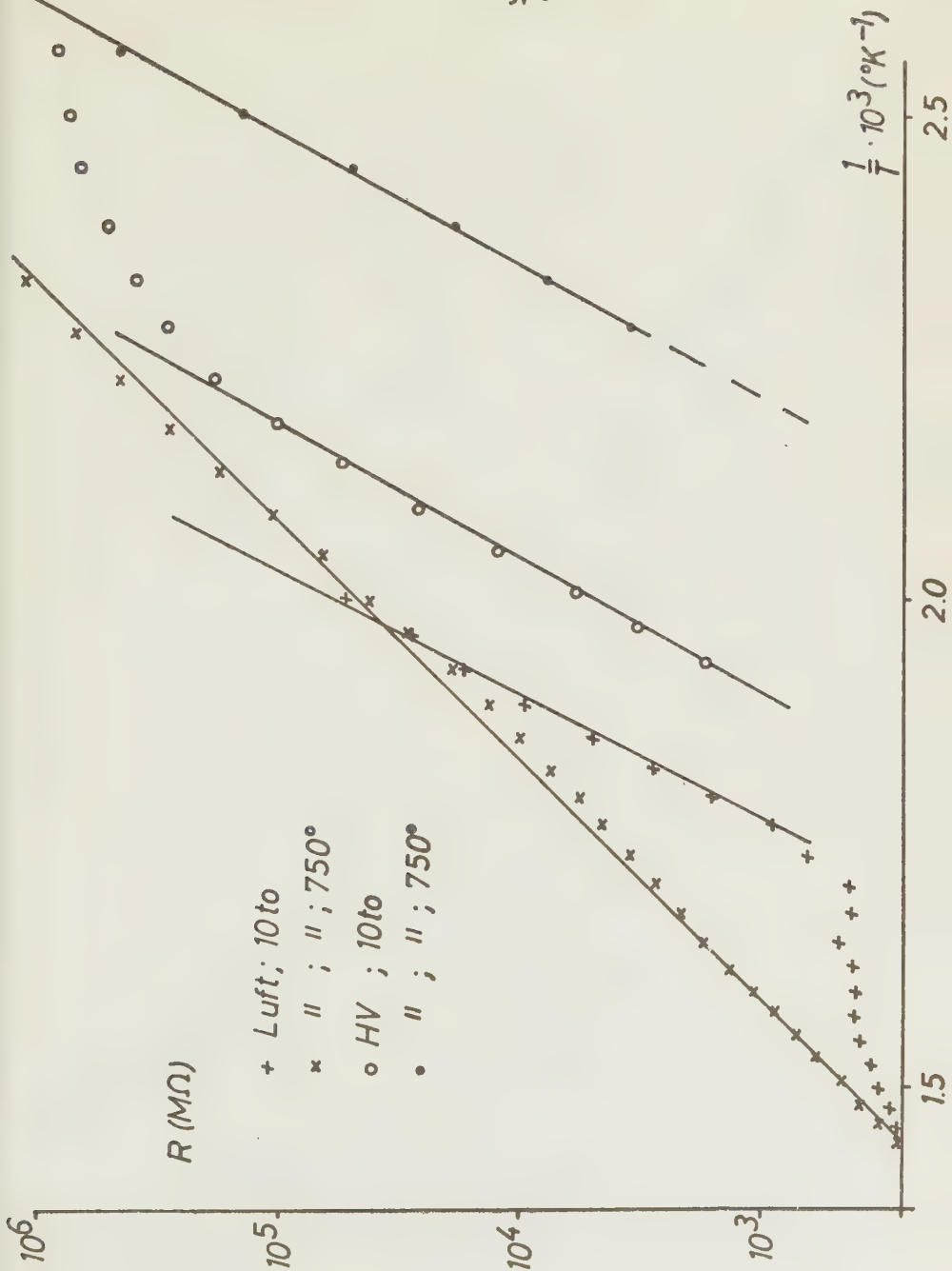


Abb. 15

tronische n-Leitung zugeschrieben.

c) Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Im untersuchten Temperaturbereich nimmt im Allgemeinen die Leitfähigkeit eines Halbleiters kontinuierlich mit der Temperatur zu. Die in Abb. 16 dargestellten Kurven weichen von dieser Regel ab. Die Messergebnisse wurden durchweg im langsamen, trockenen Luftstrom gewonnen, da hier tadellose Reproduzierbarkeit der Messreihen gewährleistet war. Die dargestellten Kurven sind typische Beispiele aus mehr als 100 Messreihen mit je 70-80 Einzelwerten. Die Reproduzierbarkeit der Kurven mit verschiedenen Einwagen beträgt $\pm 2^{\circ} \text{C}$.

In Abb. 16 ist der Logarithmus des Widerstands von Tabletten, die mit den angegebenen unterschiedlichen Drucken gepresst worden waren, gegen die Temperaturen $t (^{\circ}\text{C})$ aufgetragen. Dieses System erlaubt am besten den qualitativen Vergleich mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen.

Jede Messreihe wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt, die sich als die vorteilhaftesten erwiesen haben: die Tablette wurde auf 150°C erhitzt und im Verlauf von etwa 90 min auf 100°C abgekühlt. Dabei wird, wohl durch Desorption von Wasser, der Widerstand um mehrere Zehnerpotenzen erhöht, und die Kurven verlaufen bei erneutem Aufheizen in diesem Bereich homogen und reproduzierbar, während sonst ein Widerstandsmaximum auftritt, das sich mit fortschreitendem Ausheizen zu höheren Widerständen und niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Dann wird die Probe mit einer Geschwindigkeit von $5^{\circ}/\text{min}$ bis auf 750°C aufgeheizt. Hier sind die Widerstände der ursprünglich ver-

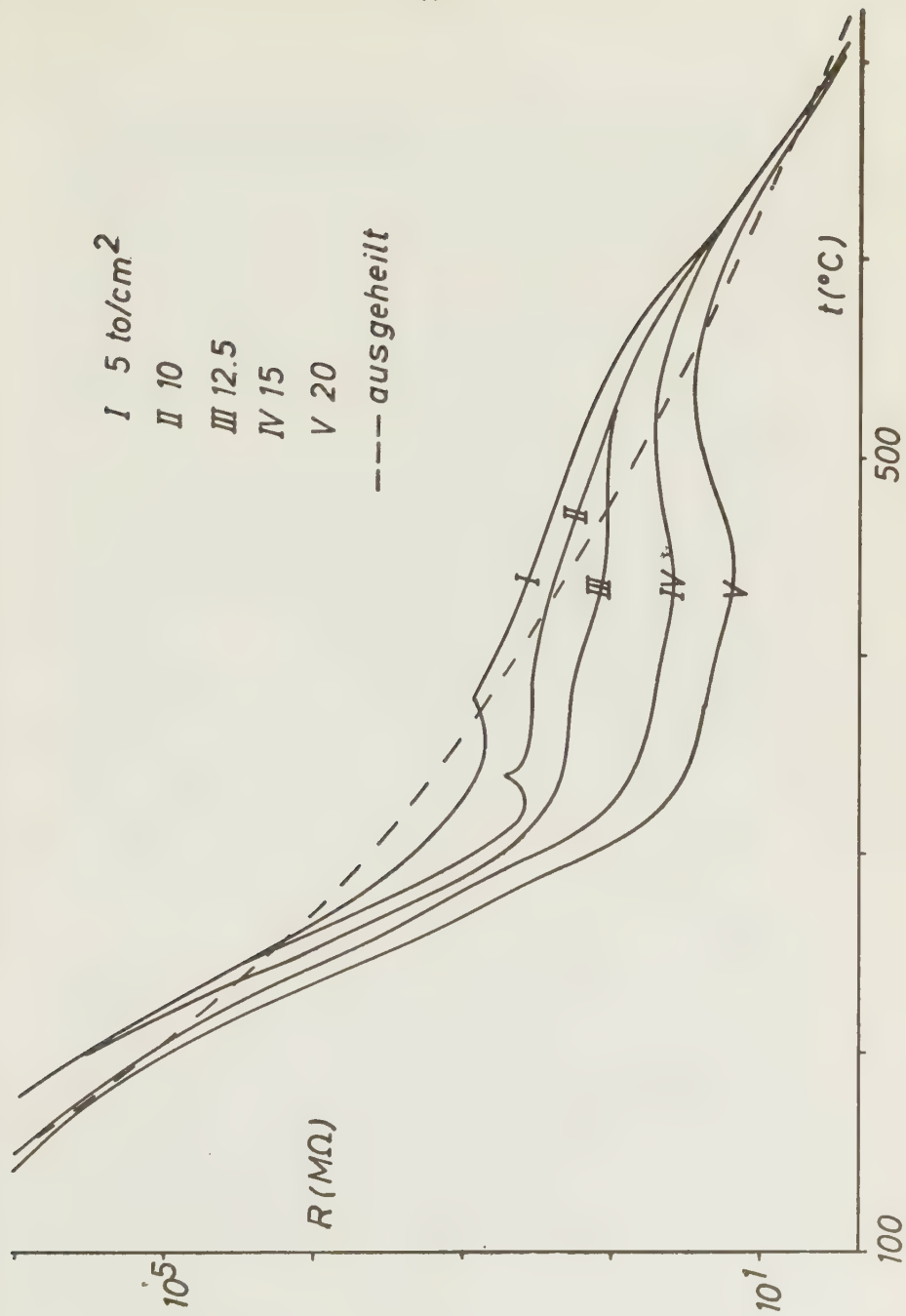


Abb. 16

schieden stark gestörten Proben nahezu gleich, und man erhält beim Abkühlen mit gleichem Temperaturgradienten die für Halbleiter typische homogene Kurve, die für alle Tabletten nahezu identisch ist und sich beim Aufheizen reproduzieren lässt. Da bei 750°C offensichtlich noch kein Sintern eintritt, (denn der Sintervorgang müsste sich auf die sehr unterschiedlich kompakten Tabletten verschieden stark auswirken), darf daher angenommen werden, dass die unterschiedliche Porosität der Tabletten ohne nennenswerten Einfluss auf deren Leitfähigkeit ist.

Bei einer qualitativen Beurteilung der Kurven fällt vor allem (etwa bei 300°C) eine Zunahme der Leitfähigkeit auf, die mit dem Störungsgrad wächst. Weiterhin haben alle Kurven zwischen 300°C und 400°C einen Knick bzw. ein Minimum und bei etwa 500°C einen zweiten, geringeren Knick zw. ein Maximum.

Der Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Parametern Gitterstörung und Teilchengrösse lässt hier schon die Feststellung zu, dass die unterschiedliche Leitfähigkeit bei 300°C auf unterschiedliche Gitterstörungsanteile zurückzuführen sein wird, dementsprechend der Effekt bei $300^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$ auf deren weitgehende Ausheilung, die bis 640°C (Abb. 12) weiter fortschreitet.

Folgerichtig ist anzunehmen, dass die Kurve von 300° bis 640°C Stadien verschiedener Ausheilung durchschreitet, also alle Messwerte in diesem Bereich instabile Zustände repräsentieren: hier nimmt auch bei konstanter Temperatur der Widerstand einer Tablette mit der Zeit kontinuierlich zu. Während also unterhalb des Ausheilbereichs ($< 300^{\circ}\text{C}$) die Kurven unmittelbar verglichen werden können, ist im Ausheilbereich eine Aussage nur dadurch möglich, dass man

durch Abkühlen den bei gegebener Temperatur erreichten Ausheilgrad einfriert und beim erneuten Erhitzen bis auf diese Temperatur eine Messreihe aufnimmt, die nun die normale Temperaturabhängigkeit des Widerstands eines Halbleiters wiedergibt. Derartige Kurven sind in Abb. 17 dargestellt.

Es ist offensichtlich möglich, die Aktivierungsenergie der Ausheilung der Gitterstörungen über die Arrhenius-Gleichung zu bestimmen, indem man die Zeit misst, die bei verschiedenen Temperaturen benötigt wird, um den gleichen Ausheilgrad zu erreichen. Dieser wird natürlich nicht durch gleiche Leitfähigkeiten repräsentiert, sondern (im $\log R/\frac{1}{T}$ - Diagramm) durch eine Gerade entsprechend Abb. 17. Selbstverständlich kann man nur Ergebnisse aus Bereichen vergleichen, in denen der Ausheilmechanismus identisch ist. Der Charakter der Ausheilmechanismen, also der Aufbau von Versetzungswänden einerseits und deren Ausheilung andererseits, ist durch die röntgenographischen Untersuchungen, die in Abschnitt IV wiedergegeben sind, festgelegt. Für die Frage nach dem Zusammenhang zwischen röntgenographischen und Leitfähigkeits-Effekten sind diese Ergebnisse nicht von Bedeutung; über sie soll im Rahmen dieser Arbeit nicht berichtet werden.

d) Die charakteristischen Daten

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands R eines Halbleiters wird beschrieben durch die Formel:

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\epsilon}{2kT}\right) \quad (2)$$

Darin ist: T die absolute Temperatur in $^{\circ}\text{K}$

k die Boltzmannsche Konstante

ϵ ist die Elektronenaktivierungsenergie, die im Bändermodell dargestellt wird durch die Distanz zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband bzw. Akzeptorterm. In der Konstanten R_0 steckt die Zahl der Ladungsträger sowie ihre Beweglichkeit.

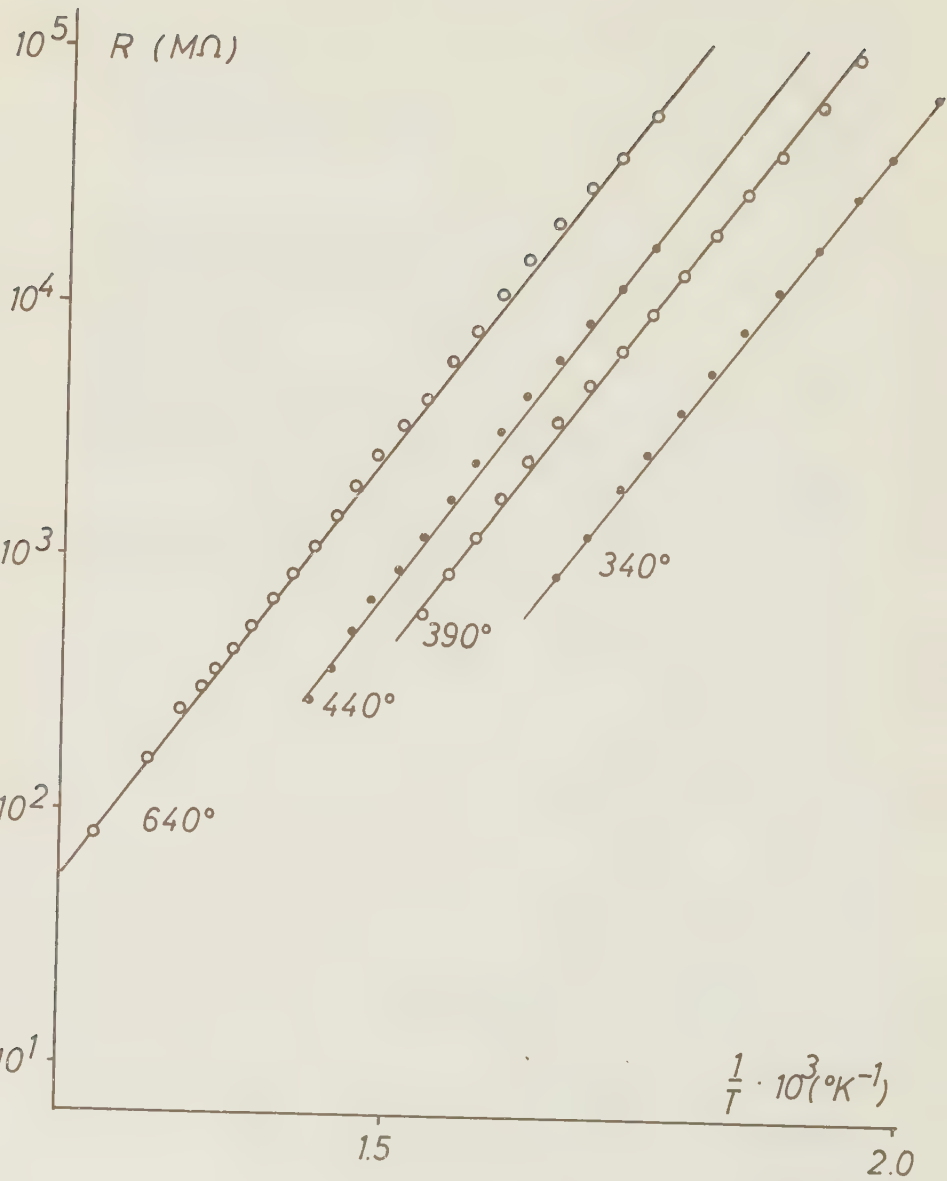


Abb. 17

ϵ und R_0 charakterisieren einen Halbleiter und werden hier untersucht. Dabei lässt sich ϵ gewinnen, indem Gleichung (2) logarithmiert

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\epsilon}{2kT} \quad (3)$$

und anschliessend nach ϵ aufgelöst wird, wobei die natürlichen in dekadische Logarithmen überführt werden. Man erhält dann mit

$$k = 8.61 \cdot 10^{-5} \text{ eV}^\circ,$$

$$\epsilon = \frac{3.967 \cdot 10^{-4} (\log R_1 - \log R_2)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4)$$

In R_0 erhält man, indem man in Gleichung (3) $T = \infty$ setzt, wodurch $\frac{\epsilon}{2kT} = 0$ wird. Trägt man also die Messwerte im System $\log R/\frac{1}{T}$ auf, so ist ϵ aus dem Steigungsmass der Geraden zu bestimmen, während $\log R_0$ ihrem Ordinatenabschnitt entspricht.

Nun ist die Wahl von R_0 als Parameter insofern nicht ganz unproblematisch, als die eigentlich interessante Grösse, die Ladungsträgerzahl, zwar darin enthalten ist, mit den gegebenen Mitteln jedoch nicht von der Beweglichkeit der Ladungsträger getrennt werden kann. Im Laufe der Diskussion der Messergebnisse wird sich die Hypothese wahrscheinlich ausweisen, dass im Vakuum die Versetzungen die Beweglichkeit mindern, nicht aber die Ladungsträgerzahl beeinflussen, und man könnte geneigt sein, von daher eine Trennung der beiden Grössen zu versuchen. Darauf wird vor allem deshalb verzichtet, weil die Leitungsmechanismen offenbar in Luft und Vakuum verschiedenen sind.

An Stelle der R_0 -Werte einfach die Leitfähigkeiten bei einer gegebenen Temperatur zu vergleichen ist deshalb nicht sinnvoll, weil die Geraden im System $\log R/\frac{1}{T}$ weder alle parallel sind, noch sich alle in einem Punkt schneiden; dadurch sind nicht nur die absoluten

Differenzen der Leitfähigkeitswerte temperaturabhängig, sondern auch ihre relativen Differenzen. Es würde sich also je nach der - beliebig wählbaren - Temperatur nicht nur eine Verschiebung, sondern etwa auch eine Umkehrung der Aussagen ergeben.

R_0 hat also unter den erreichbaren extensiven Grössen den höchsten Aussagewert und wird trotz der erwähnten Vorbehalte ebenfalls bestimmt.

Die Messergebnisse sind in den folgenden Diagrammen dargestellt, wobei die durch Extrapolation erhaltene Widerstandsgrösse R_0 durch ihre reziproke Grösse L_0 ersetzt wird, um den anschaulichen Vergleich mit anderen Ergebnissen zu erleichtern. In Abb. 18 repräsentieren die einzelnen Kurven der Schar Proben, die mit verschiedenen Drucken gepresst worden sind; die daraus gewonnenen ϵ -Werte sind in Abb. 19, die $\log L_0$ -Werte in Abb. 20 aufgetragen, wobei hier weitere Zwischenwerte aufgenommen wurden, die in Abb. 18 das Diagramm überlastet hätten. Entsprechend sind in Abb. 17 Messreihen aufgetragen, die die verschiedenen Ausheilstadien von FePO_4 10 to darstellen, und die daraus gewonnenen ϵ -Werte in Abb. 21 die $\log L_0$ -Werte in Abb. 22. Schliesslich führt Tab. 3 alle diese Resultate zusammen mit den entsprechenden röntgenographisch bestimmten Gitterstörungsanteilen und Teilchengrössen auf.

e) Korrelation mit den röntgenographischen Daten

Schon die qualitative Betrachtung in Abschnitt c) hat gezeigt, dass die irreguläre Änderung des Widerstands mit der Temperatur zusammenhängt mit der Ausheilung der Gitterstörungen. Hier soll erwogen werden, wie sich dieser Zusammenhang quantitativ ausdrückt. Die dazu wichtigen Daten sind in Tab. 3 aufgeführt.

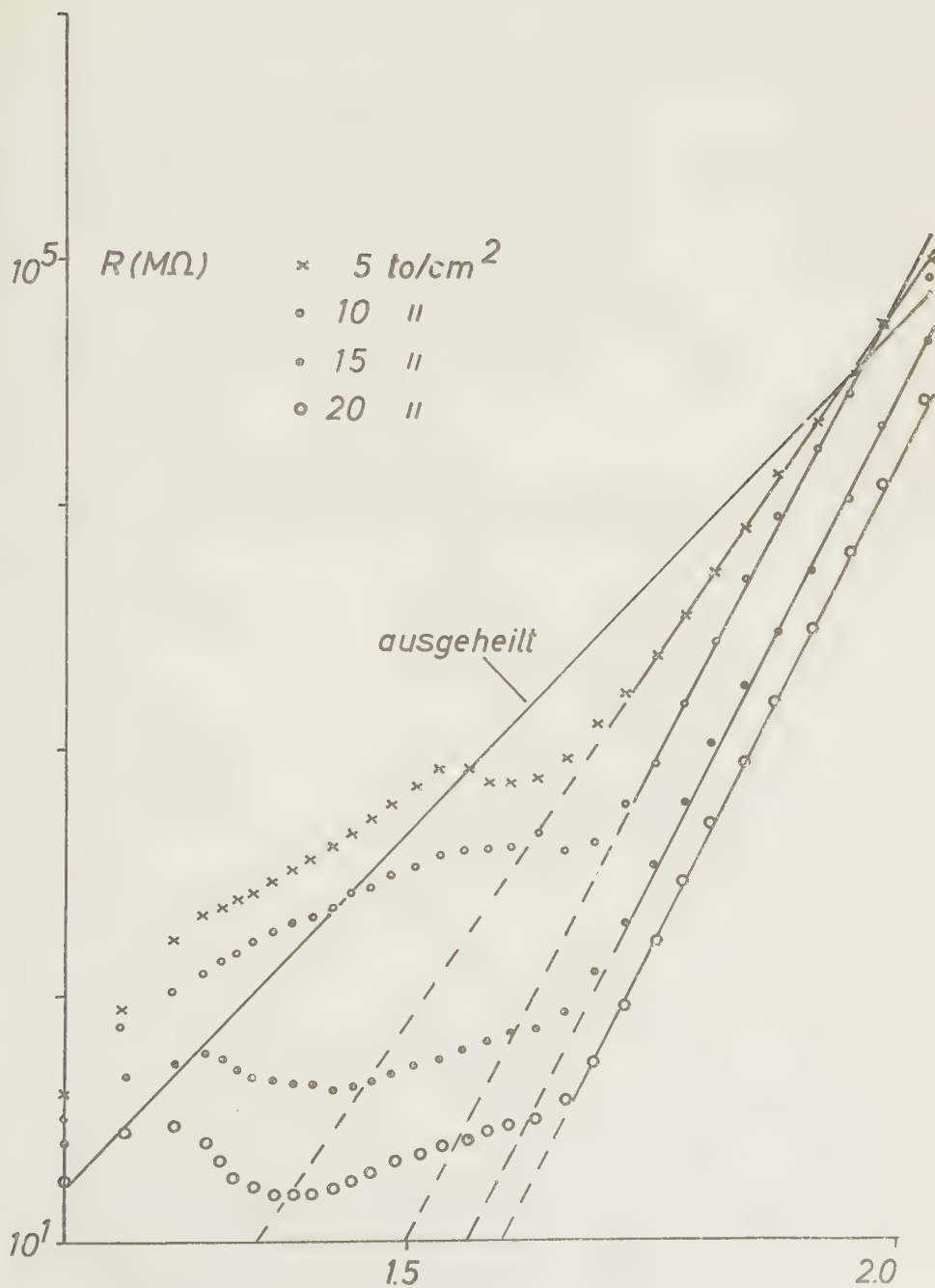


Abb. 18

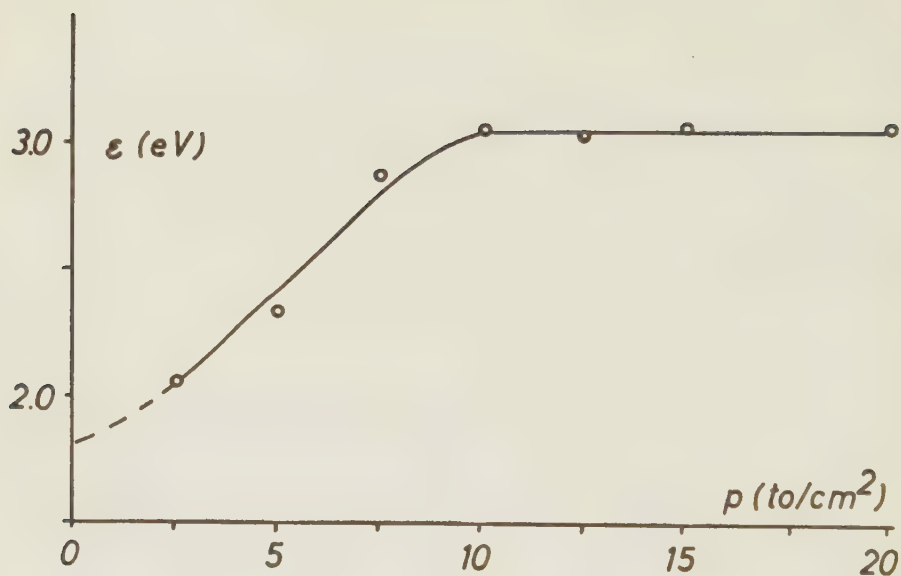


Abb. 19

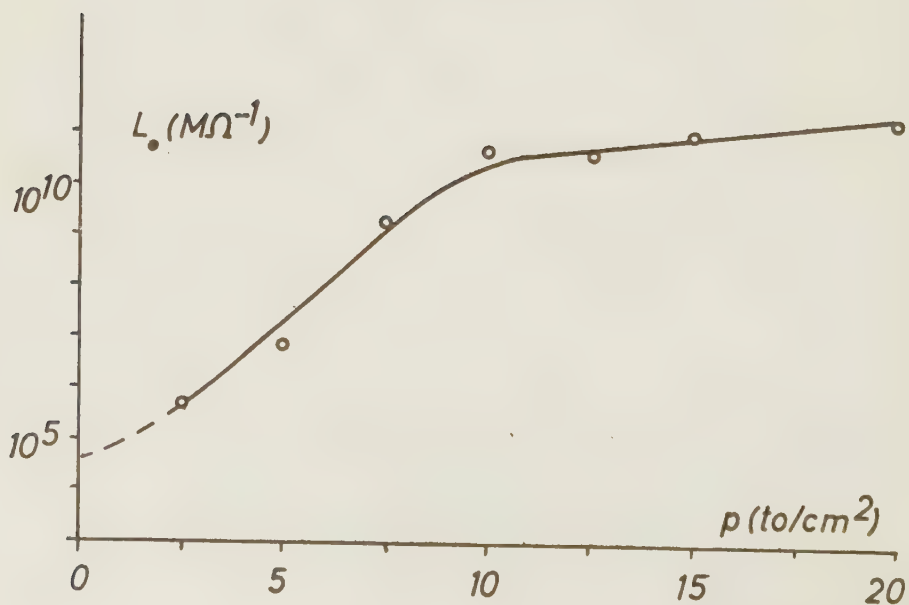


Abb. 20

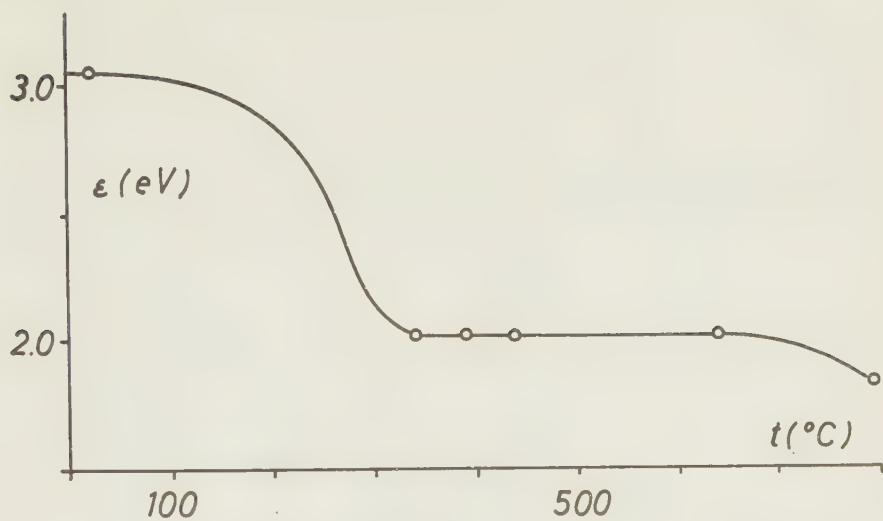


Abb. 21

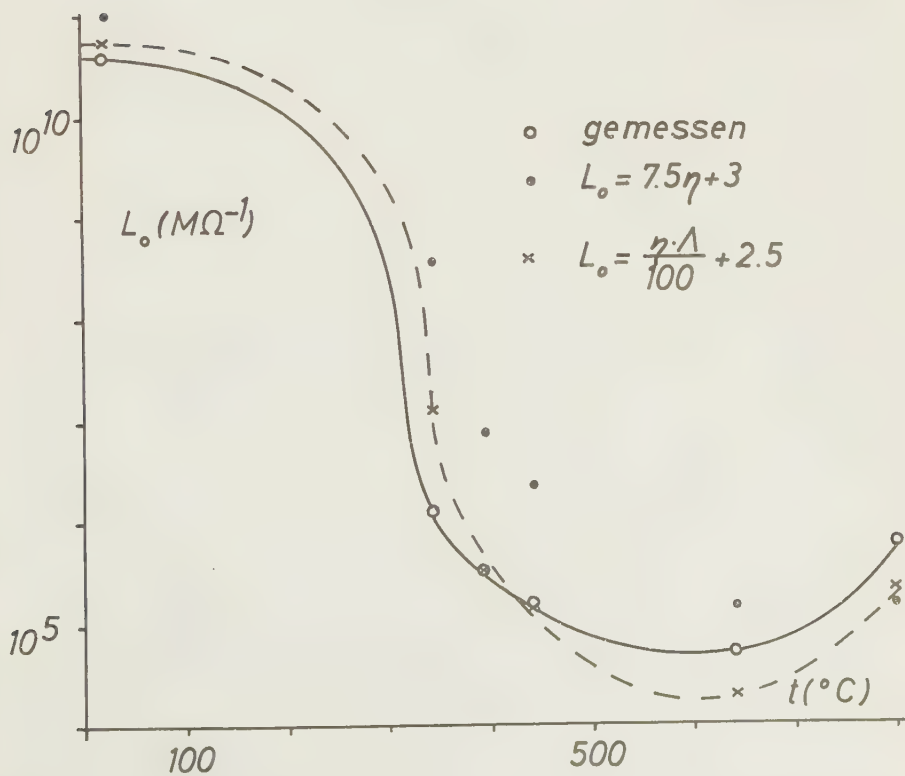


Abb. 22

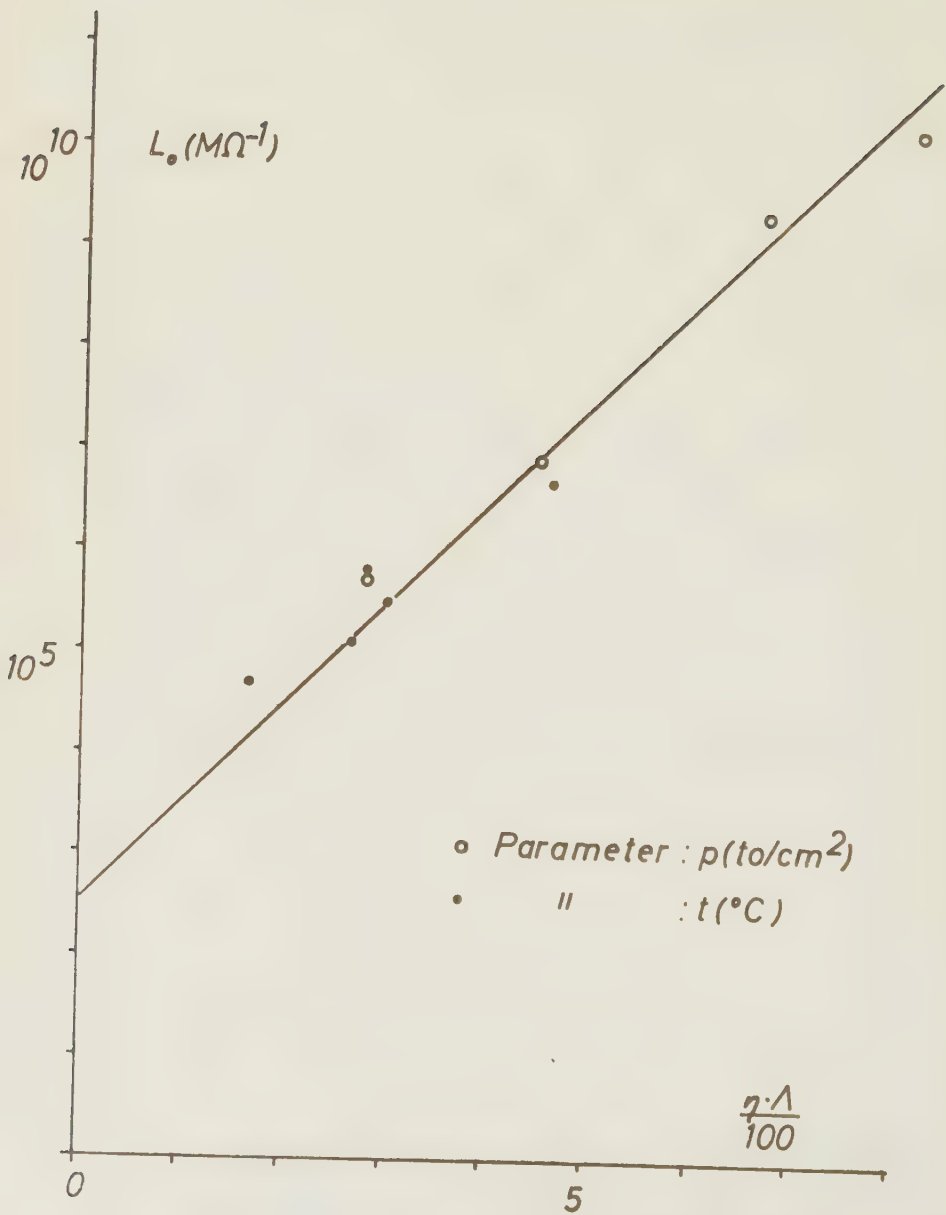


Abb. 23

Tab. 3

Eigenschaften der gestörten Präparate

Präparat	η %	Λ (Å)	L_0 (-log MΩ)	ϵ (eV)
2.5 to/cm ²	0.28	1000	5.7	2.06
5.0	0.51	910	6.9	2.33
7.5	0.77	875	9.3	2.87
10.0	1.06	770	10.6	3.06
12.5	Wegen zu starker		10.6	3.06
15.0	Verbreiterung		11.0	3.06
20.0	nicht ausmessbar.		11.3	3.06
10 to/cm ² ; 20°	1.06	770	10.6	3.06
bis 340°	0.75	650	6.1	2.15
bis 390°	0.52	580	5.5	2.15
bis 440°	0.45	590	5.2	2.15
bis 640°	0.29	560	4.7	2.15
800°/40 min	0.30	950	5.8	1.83

Beim Vergleich der Veränderung von η (Abb. 10) und ε (Abb. 19) mit dem Pressdruck zeigt sich analoger Verlauf im Bereich bis zu 10 to/cm^2 ; dabei ist zu bedenken, dass die Fehlergrenze von ε besonders bei niedrigem Störungsgrad relativ hoch liegt, da hier jeweils nur wenige Werte zur Verfügung stehen. Hingegen weist schon die unterschiedliche Änderung von η (Abb. 12) und ε (Abb. 21) mit der Temperatur darauf hin, dass die Gitterstörungen nicht unmittelbar und allein die Elektronen-Aktivierungsenergie bestimmen. Noch deutlicher prägt sich die Tatsache, dass sich nicht mit η allein die elektrischen Eigenschaften verändern, bei der Betrachtung von $\log L_0$ aus: bei steigendem Pressdruck (Abb. 20) wächst $\log L_0$ zwar analog η , beim Ausheilen ist jedoch der Unterschied besonders bei den Punkten 340° C und 800° C (Abb. 22) deutlich. Anschaulich lässt sich das zeigen, indem man in einem Diagramm $\log L_0$ gegen η aufträgt; man erhält dann keine Kurve, sondern eine Wolke von Punkten. Weiterhin lässt sich die Annahme, $\log L_0$ ändere sich nur mit η , widerlegen, indem man aus Abb. 10 und Abb. 20 die empirische Formel ableitet: $\log L_0 = 7.5\eta + 3$. Die daraus berechneten $\log L_0$ -Werte partiell ausgeheilten Präparate (Abb. 22) weichen in der Tendenz (z.B. der Wert bei 800° C) und in den Absolutbeträgen stark von den gemessenen Werten ab.

Beim Versuch, einem Einfluss von λ nachzuspüren, muss man daher davon ausgehen, dass die Leitfähigkeit mit den Gitterstörungen wächst (Abb. 16 bis 340° C), dass sie aber ebenfalls mit der mittleren Teilchengrösse zunimmt. Denn im Ausheilbereich von $440^\circ - 640^\circ \text{ C}$ unterscheidet sich die gestörte von einer ausgeheilten Probe durch geringere Teilchengrösse (Abb. 13) und gleichzeitig durch schlechtere

Leitfähigkeit (Abb. 22, siehe auch Abb. 16). Probiert man die verschiedenen Möglichkeiten durch, η und Λ in einer Formel mit L_0 zu verknüpfen, so erhält man eine Gerade mit statistischer Streuung der Werte im System $\log L_0/\eta \Lambda$ (Abb. 23). Aus dem Diagramm lässt sich die entsprechende Geradengleichung ablesen:

$$\log L_0 = \eta \Lambda \cdot 10^{-2} + 2.5 \quad (5)$$

(Wobei L_0 in $\text{M}\Omega^{-1}$; η in % und Λ in Å gemessen wird).

Berechnet man mit dieser empirischen Formel die $\log L_0$ -Werte aus η und Λ , so erhält man die in Abb. 20 und Abb. 22 gestrichelt eingezeichneten Kurven, die durchweg in der Tendenz, weitgehend auch in einzelnen Punkten mit der gemessenen Kurve übereinstimmen; da das Verhältnis von η und Λ in den einzelnen Proben stark schwankt, ist dieser Zusammenhang nicht als zufällig zu betrachten.

Nachgewiesen ist damit, dass die Leitfähigkeit mit den röntgenographisch bestimmten Gitterstörungen und Teilchengrößen wächst. Nimmt man aber diesen Zusammenhang in der Form, wie in Abb. 23 dargestellt, als quantitativ zutreffend an, dann ist damit zugleich eine höchst interessante Aussage über den Gesamtfehler aller Messungen getroffen. Die statistische Streuung der Werte, die den Gesamtfehler repräsentiert, ist überraschend gering in Anbetracht der Schwierigkeiten der röntgenographischen Bestimmungen sowie der Tatsache, dass die Fehler von drei verschiedenen, ihrerseits wieder aus Messreihen bestimmten Parametern, in das Ergebnis eingehen. - Rückschliessend werden somit die röntgenographischen Daten durch die Leitfähigkeitsmessungen in befriedigender Weise bestätigt.

Die Frage, wie dieser Zusammenhang zwischen Gitterstörungen und Teilchengrößen einerseits, $\log L_0$ andererseits zustandekommt, und

weiterhin die Frage, wie der Verlauf der (intensiven Grösse) ε zu erklären sei, würde eine Diskussion des Mechanismus der Leitfähigkeitsänderungen verlangen. Diese müsste ausgehen von den in Abb. 24 wiedergegebenen Kurven: Danach sind zwar die Widerstände aller Präparate im Vakuum kleiner als an der Luft (was ja auf n-Leitung hinweist), mit dem Pressdruck nehmen aber die Widerstände an der Luft ab, im Vakuum hingegen zu.

Die Zunahme der Widerstände im Vakuum ist wohl dadurch zu erklären, dass die Versetzungen als Störterme wirken (25); indem die Elektronen zeitweise in diesen "traps" haften, bis sie durch normale thermische Stösse wieder ins Leitungsband befördert werden, wird ihre Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit der Körper herabgesetzt.

Das gleiche Phänomen (wenn diese Hypothese zutrifft) ist grundsätzlich bei Messungen in Luft zu erwarten. Dass trotzdem in Luft die Leitfähigkeit mit dem Pressdruck zunimmt, wäre nur durch einen Einfluss des Sauerstoffs zu erklären, da ja die Messungen in Vakuum und in Stickstoff gleiche Ergebnisse liefern. Für diesen Einfluss des Sauerstoffs sind verschiedene Modelle denkbar, an denen gearbeitet wird; die Messung von Hall-Effekt oder Thermokraft, die aus den angegebenen Gründen bisher nicht möglich war, könnte eine Entscheidung unter diesen Modellen ermöglichen.

VI VERSUCHE AN WEITEREN SUBSTANZEN

Es sei hier noch hingewiesen auf Reihen von Experimenten, bei denen versucht wurde, Gitterstörungen durch Pressdruck in verschiedene Salze und Oxide einzubringen und mit den an FePO_4 erprobten Methoden nachzuweisen.

a) Berlinit-Modifikation von AlPO_4

Dabei wurde besonders eingehend die Berlinit-Modifikation des AlPO_4 untersucht, da bei diesem dem FePO_4 isomorphen Salz analoge Effekte zu erwarten waren. Tatsächlich zeigen die röntgenographischen Untersuchungen mit dem Pressdruck wachsende Gitterstörungen, die sich thermisch ausheilen lassen. Die Gitterstörungen führen zu einer Zunahme der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen, die ebenfalls dem Pressdruck proportional ist; ihre Ausheilung lässt sich dementsprechend über die Änderung des Widerstands mit der Temperatur verfolgen. Es lässt sich auch hier eine Korrelation zur Abnahme der röntgenographischen Reflexbreite mit steigender Ausheiltemperatur herstellen.

Ausheilprozess und Leitungsmechanismus zeigen gegenüber dem FePO_4 interessante Unterschiede. Weiterhin besteht ein Einfluss der BET-Oberfläche auf die Effekte. Er äussert sich in einer Zunahme des Leitfähigkeitszuwachses mit der BET-Oberfläche des ungestörten Präparats bei gegebenem Pressdruck. Dabei wurden die Ausgangspräparate verschiedener Oberfläche durch Tempern bei Temperaturen zwischen 460°C und 580°C dargestellt.

b) Berlinit-Modifikation von SiO_2

Röntgenographische und Leitfähigkeits-Untersuchungen an der Ber-

limitmodifikation von SiO_2 zeigten auch noch bei $20\text{to}/\text{cm}^2$ keinen Effekt. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass als Substanz Bergkristall verwendet wurde, der in Achat fein aufgemahlen worden war. Die freie Oberfläche der Probe dürfte daher verhältnismässig klein sein - nach den Erfahrungen an AlPO_4 vielleicht zu klein, um noch Effekte zu zeigen. Solange die Abhängigkeit der Störbarkeit von der freien Oberfläche nicht quantitativ bekannt ist, sind die diskutierten Effekte sinnvoll nur dann zu vergleichen, wenn man von ungestörten Präparaten gleicher BET-Oberflächen ausgehen könnte.

c) Arsenate mit Berlinitstruktur

Versuche mit AlAsO_4 ergaben Reflexverbreiterung sowie einen (Vergleichsweise geringen) Einfluss auf die Leitfähigkeit. Untersuchungen an einem Mischkristall der Zusammensetzung $\text{Fe}_{10}(\text{PO}_4)_9(\text{AsO}_4)$ (30) zeigten, dass unter gleichen Temperbedingungen die Störungen im ungespressten Präparat grösser waren als beim FePO_4 , ihr Zuwachs mit dem Pressdruck jedoch kleiner blieb.

d) Germanium

Durch Reduktion von GeO_2 im Wasserstoffstrom wurde ein oberflächenreiches Ge-Pulver gewonnen, dessen Leitfähigkeit sich ebenfalls durch Variation von Pressdruck und Ausheiltemperatur ändern liess. Die quantitativen Untersuchungen sind noch im Gange.

e) Effekte des Pressdrucks auf weitere Präparate

Bei einem oberflächenreichen NiO -Präparat (etwa $40\text{m}^2/\text{g}$) wurde ein geringer, bei einem TiO_2 -Präparat unbekannter Oberfläche ein stärker ausgeprägter Einfluss des Pressdrucks auf die Leitfähigkeit ge-

gefunden, angedeutet durch ein Zwischenmaximum in den Kurven der gestörten Probe im Diagramm $\log R/\frac{1}{T}$.

Mehr oder weniger starke Reflexverbreiterungen wurden auch an einigen Sulfaten und Carbonaten gefunden.

f) Untersuchungen an KCl

Beim KCl zeigten genaue und systematische röntgenographische Untersuchungen keinerlei Reflexverbreiterung. Textureffekte waren angedeutet. Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit war kein Unterschied zwischen getempertem und mit verschiedenen Drucken gepresstem Material aufzufinden.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen, gewonnen durch Durchstrahlung von Kohlehautabzügen mit Platin schräg bedampfter Oberflächen, bestätigen die bekannte Tatsache, dass Pressdruck hier Gleitung von Kristallebenen bewirkt, die zu immer dichterem Packung immer kleinerer Kristallite führt. Dabei scheint sich die Gleitung so leicht zu vollziehen, dass Versetzungen im Gitter nicht stabil sind.

g) Ausblick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch Pressen von Kristallpulvern das Gitter nicht nur von FePO_4 , auch nicht nur das von in Berlinitstruktur kristallisierenden Substanzen gestört werden kann. Bei gegebenem Material spielt die Grösse der spezifischen freien Oberfläche eine Rolle.

Es soll versucht werden, durch weitere Untersuchungen mit den erprobten Methoden an verschiedenen Substanzen Regeln aufzufinden, die vorherzusagen gestatten, ob das Kristallgitter einer gegebenen Substanz durch Pressdruck gestört werden kann.

VII ZUSAMMENFASSUNG ALLER ERGEBNISSE

Durch Pressdrucke in der Grössenordnung von Kilobar werden Gitterstörungen in mikrokristalline FePO_4 -Pulver eingebracht. Diese Gitterstörungen lassen sich thermisch ausheilen.

Aufgefunden wird ein Einfluss der Störungen auf die Feinstruktur der Infrarot-Spektren und auf die Remissions-Spektren im nahen Ultraviolett; auf Grund von Vorversuchen wird eine Veränderung der Anregungsenergien der $1s$ - Elektronen des Sauerstoffs in FePO_4 vermutet.

Der Porenraum der gepressten Präparate wird pyknometrisch und durch Elektronenmikroskop-Aufnahmen, ihr Wärmehalt lösungskalorimetrisch und differential-Thermoanalytisch in Abhängigkeit von den Störungen verfolgt.

Eingehende und systematische röntgenographische Untersuchungen ergeben, dass proportional dem Pressdruck Versetzungen und teilweise auch Versetzungswände im Kristallgitter entstehen; bei der thermischen Ausheilung ordnen sich in einer ersten Stufe die Versetzungslinien zu Wänden an, die in einer zweiten Stufe ausheilen. Aus einer Anisotropie der Reflexverbreiterungen werden relative Elastizitätsmoduln berechnet und zur Korrektur der Messwerte herangezogen.

Messung der BET-Oberflächen und Prüfung auf Stapelfehler bestätigen, dass die gefundenen Veränderungen der Kohärenzbereichsgrössen ganz überwiegend auf Aufbau und Ausheilung von Versetzungswänden zurückzuführen sein dürften.

Auf Grund der Strom-Spannungs-Kurven und der Prüfung auf Polarisationsströme sowie nach Vergleich der Widerstände in Luft und Hochvakuum wird FePO_4 als n -Halbleiter aufgefasst. Seine Leitfähigkeit

und seine Elektronenaktivierungsenergie wächst an Luft mit dem
Pressdruck und nimmt mit der Ausheilung ab, wobei die beiden Aus-
heilstufen festgestellt werden. Der enge Zusammenhang zwischen Ver-
setzungsichte und - anordnung einerseits, der Leitfähigkeit anderer-
seits zeigt sich in einer empirischen Formel, nach der hier das Pro-
dukt von Kohärenzbereichsgrösse und Gitterstörungenichte dem Loga-
rithmus der Leitfähigkeit proportional ist. Eine Interpretation ist
nur in Ansätzen möglich, da der hohe Widerstand der Präparate Mes-
sungen von Hall-Effekt und Thermokraft vorerst verhindert hat.
Untersuchungen an verschiedenartigen weiteren Substanzen mit Hilfe
der an FePO_4 erprobten Methoden legen die Annahme nahe, dass die an
 FePO_4 beobachteten Phänomene keineswegs auf dieses beschränkt sind.

VIII LITERATURVERZEICHNIS

=====

- (1) H. Riesenhuber, Dipl.-Arbeit, Frankfurt/M., 1962
- (2) E.C. Shafer, N.W. Shafer, R. Roy, Z. Krist 108 (1957) 263-5
- (3) R.F. Weinland und Fr. Engraber, Z. anorg. Chem. 84 (1914) 361
- (4) E. de Schulten, C.R. 100 (1885) 1522
- (5) E. Urmann, Dipl. Arbeit, Ffm. 1962
- (6) F. W. Jones, Proc.Roy.Soc.A 166 (1938) 16/42
- (7) F.L.R. Schoening, J.N. van Niekerk und R.A.S. Haul
Proc.Phys.Soc. (London) 65 B(1952) 528-35
- (8) W. Tolksdorf, Dissertation, Frankfurt/M. 1960
- (9) P. Scherrer, Göttinger Nachrichten, Math.Phys.(1918) 98-100
- (10) A. Kochendörfer und U. Dehlinger, Z.Krist. 101(1939)134
- (11) W.H. Hall, Proc.Phys.Soc. Ser.A. 62 (1949)741
- (12) A. Kochendörfer, Z. VDJ 94(1952)267
- (13) H. van Bueren, Imperfections in Crystals, Amsterdam 1960 45-79
- (14) A. Seeger, in: S. Flügge, Hdb. d. Physik VII/1, S. 476 ff.
- (15) F.C. Frank und W.T. Read Phys.Rev. 79(1950) 722
- (16) P. Haasen und G. Leibfried, Fortsch.d.Phys. 2(1955)79
- (17) J. Friedel, Les Dislocations, Paris 1956
- (18) A. Seeger, Dislocations and Mechanical Properties of Crystals,
New York 1957, S. 243
- (19) W.H. Hall und G.K. Williamson Proc.Phys.Soc. B 64(1951) 937
- (20) W. Sterzel, Dissertation Frankfurt/M. 1963
- (21) G.K. Williamson und R.E. Smallman (Phil.Mag. 1 (1956)34
- (22) St. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Am.Soc. 60(1938) 309-319

- (23) N.D. Hannay (Hrsg.); Semiconductors, New York 1959
- (24) A.F. Joffé, Physik der Halbleiter, Berlin 1958, 10
- (25) H.A. Müser, Einführung in die Halbleiterphysik, Darmstadt
1960, 56
- (26) H. Dittmar, Dipl.Arbeit Frankfurt/M. 1963
- (27) B.E. Warren, Progress in Metal Physics 8.S. Pergamon Press
1959, 164
- (28) K. Nakamoto, Infra-red Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, New York 1963.

Herrn Professor Dr. P. R o y e n ,
meinem verehrten Lehrer, danke ich ergebenst für
ständige Förderung und die wertvollen Anregungen,
denen die Entstehung dieser Arbeit zu danken ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem
Fonds der Chemie (Verband der chemischen Indu-
strie e.V.) danke ich für die Mittel und Geräte
zur Durchführung der Arbeit.

LEBENS LAUF

=====

- 1.12.1935 Geboren in Frankfurt/M. als Sohn des Dipl.-Volkswirts Karl Riesenhuber und seiner Ehefrau Lisa, geb. Birkner.
- 1942-1946 Besuch der Volksschule in Frankfurt/M. und Gmund/T.
- 1946-1948 Besuch des Goethe-Realgymnasiums in Frankfurt/M.
- 1948-1955 Besuch des humanistischen Heinrich-von-Gagern-Gymnasiums in Frankfurt/M., abgeschlossen mit dem Abitur.
- 1955-1962 Studium der Naturwissenschaften, Hauptfach Chemie an den Universitäten Frankfurt (10 Semester) und München. Besuch von staatswissenschaftlichen und philosophischen Vorlesungen. Praktische Arbeiten in der Industrie in Deutschland und Spanien; Sprachstudien in Spanien, England und Frankreich.
- Seit 1957 Förderung durch die "Studienstiftung der Deutschen Bischöfe Cusanuswerk".
- 29.3.1962 Abgabe der Diplom-Arbeit, angefertigt am Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M. unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Royen.
- Seit 1963 Verwalter der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.
- 1965 Kandidat der CDU zum 5. Deutschen Bundestag.



